

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS ALIMENTOS

AVALIAÇÃO DO DIHIDROXIPROPILAMIDO (DHPA)
OBTIDO A PARTIR DO AMIDO DE MANDIOCA
COMPARATIVAMENTE AO HIDROXIPROPILAMIDO (HPA)
E AOS AMIDOS NATIVOS DE MILHO E DE MANDIOCA

CLÁUDIO SALVALAGGIO SCHMITZ

FLORIANÓPOLIS - SC
Março/2004

CLAUDIO SALVALAGGIO SCHMITZ

**AVALIAÇÃO DO DIHIDROXIPROPILAMIDO (DHPA)
OBTIDO A PARTIR DO AMIDO DE MANDIOCA
COMPARATIVAMENTE AO HIDROXIPROPILAMIDO (HPA)
E AOS AMIDOS NATIVOS DE MILHO E DE MANDIOCA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos alimentos do centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dra. Edna Regina Amante

FLORIANÓPOLIS - SC

Março/2004

**AVALIAÇÃO DO DIHIDROXIPROPILAMIDO (DHPA) OBTIDO A PARTIR DO
AMIDO DE MANDIOCA COMPARATIVAMENTE AO HIDROXIPROPILAMIDO
(HPA) E AOS AMIDOS NATIVOS DE MILHO E DE MANDIOCA**

CLAUDIO SALVALAGGIO SCHMITZ

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Alimentos no Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos do centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina.

Área de concentração
Ciência dos Alimentos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Edna Regina Amante

FLORIANÓPOLIS - SC

Março/2004

**AVALIAÇÃO DO DIHIDROXIPROPILAMIDO (DHPA) OBTIDO A PARTIR DO
AMIDO DE MANDIOCA COMPARATIVAMENTE AO HIDROXIPROPILAMIDO
(HPA) E AOS AMIDOS NATIVOS DE MILHO E DE MANDIOCA**

Por

CLAUDIO SALVALAGGIO SCHMITZ

Dissertação aprovada como requisito final para obtenção do título de Mestre no
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, pela Comissão formada

por:

Presidente: Prof^a. Dr^a. Edna Regina Amante (Orientadora)

Membro: Prof. Dr. Jair Juarez João

Membro: Prof^a. Dr^a. Alicia de Francisco

Membro: Prof^a. Dr^a. Roseane Fett

Coordenador: Prof. Dr. Ermani Sebastião Sant'Anna

Florianópolis, 09 de Março 2004.

A Deus agradeço a suprema felicidade da vida e a luz que sempre me acompanha.

Avaliação do Dihidroxiopropilamido (DHPA) obtido a partir do amido de mandioca comparativamente ao hidroxipropilamido (HPA) e aos amidos nativos de milho e de mandioca. 2004 (Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RESUMO

O hidroxipropilamido (HPA) tem sido empregado devido à resistência dos seus géis na estocagem sob refrigeração, com baixa retrogradação, mantendo a claridade de pasta. Este trabalho teve o objetivo de avaliar o comportamento do dihidroxipropilamido (DHPA) com a finalidade de ser comparado ao hidroxipropilamido (HPA). Os amidos de milho e de mandioca nativos foram igualmente avaliados como exemplos para o comportamento de amidos nativos. Não existem dados na literatura indicando as propriedades do dihidroxipropilamido, apenas do HPA em alimentos. Considerando que a produção do HPA, requer condições de segurança inexistentes nas unidades de processamento de amidos de mandioca do Brasil, foi sintetizado um possível substituinte para este amido modificado, o dihidroxipropilamido, o qual deve ter suas propriedades caracterizadas, visando sugerir a sua aplicação em alimentos. A molécula substituinte empregada foi o cloropropileno glicol (CPG) e o produto obtido foi caracterizado, visando indicar a obtenção do mesmo. DHPA, HPA, amidos nativos de milho e de mandioca foram estudados quanto ao poder de inchamento, índice de solubilização, teor de amilose, claridade de pasta, retrogradação, estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento, curvas de viscosidade, umidade e cinzas. Foi realizada microscopia eletrônica de varredura, visando identificar os efeitos da modificação sobre a microestrutura dos grânulos. Os amidos nativos apresentaram comportamento típico de amidos de tubérculos e de cereais, enquanto o HPA apresentou baixa temperatura de viscosidade máxima, baixo teor de amilose e elevado índice de solubilização quando comparado ao DHPA, que apresentou alta viscosidade desde o aquecimento até o resfriamento, no entanto apresentou também baixo teor de amilose. O baixo índice de solubilização apresentado pelo DHPA comparativamente ao HPA, ambos com baixo teor de amilose, indicam diferenças no processamento do HPA, uma vez que o teor de cinzas para este foi estatisticamente ($p < 0,05$) superior ao DHPA obtido. HPA, DHPA e amido de mandioca apresentaram baixa retrogradação, sendo o DHPA similar ao amido de mandioca quanto à claridade de pasta. O DHPA apresentou espectro de infravermelho com desdobramento de banda na região $2970-2926\text{ cm}^{-1}$ característico de polissacarídeo propilado. O DHPA obtido possui poder de inchamento estatisticamente ($p < 0,05$) superior ao HPA e ao amido de milho e de mandioca, sendo o comportamento do DHPA quanto à viscosidade diferente de todos os amidos testados, o alto poder de inchamento e estabilidade pode sugerir a aplicação do produto como possível espessante em alimentos submetidos a baixas temperaturas, ou como substituinte em dietas com restrição de ingredientes protéicos formadores de pasta.

Palavras chaves: amido, hidroxipropilamido, dihidroxipropilamido.

Claudio Salvalaggio Schmitz. **Evaluation of dihydroxypropylstarch (DHPS) obtained from cassava starch comparative to hydroxypropylstarch (HPS) and native cassava and corn starches.** 2004 (Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ABSTRACT

Hydroxypropylstarch has been used due to its refrigeration resistance, with low retrogradation, maintaining paste clarity, this work intends to analyze the performance of the dihydroxypropylstarch (DHPS) compared to hydroxypropylstarch (HPS). Native cassava and corn starches were also analyzed as examples of native starches performance, there are not literature data about DHPS properties, only about HPS uses in food. HPS considering that production needs safe condition non practicable in Brazil, a possible substitute to HPS was developed, the DHPS of cassava starch, which must have its properties specified in order to use it in food. The substitute molecule used was the chloro propylene glycol (CPG) and the product was specified with the objective of obtaining the DHPS. DHPS, HPS, native cassava and corn starch were studied according to: swelling power, solubilization, amylose, paste clarity, retrogradation, thawing and freezing resistance, viscosity, moisture and ash. Scanning microscopy electronic was made to observe the effect of granules modification, micro-structure. Native starches presented typical performance of cereal and tubercles starches while HPS presented low maximum viscosity, temperature, low amylose content and high solubilization index, when compared to DHPS, that presented high viscosity from heating to cooling, also presented low amylose content. Low solubilization index presented by DHPS compared to HPS, both with low amylose content, show differences in HPS processing, with ash content statically superior ($p < 0,05$) compared to DHPS. HPS, DHPS, and native cassava starch presented low retrogradation, and DHPS was similar to cassava starch in paste clarity, DHPS has swelling power statistically ($p < 0,05$) superior than HPS, cassava and corn starches, being DHPS viscosity performance different from all tested starches. High swelling power and stability can suggest the application of this product as

positive spessant in food conserved at low temperatures, or substitute to paste ingredient to restrictive diets.

Key works: starch, dihydroxypropylstarch, hydroxypropylstarch

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 INTRODUÇÃO	2
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	4
2.1 Amido	4
2.1.1Estrutura e propriedades	4
2.1.2 Gelatinização	7
2.1.3 Retrogradação	9
2.2 Amido de milho	10
2.3 Amido de mandioca	11
2.4 Amidos modificados	12
2.4.1Hidroxipropilamido–HPA	13
2.4.2Dihidroxipropilamido–DHPA	15
3 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16

**CAPITULO 2 – PROPRIEDADES VISCOAMILOGRÁFICAS DO
DIHIDROXIPROPIL AMIDO (DHPA) OBTIDO A PARTIR DO AMIDO DE
MANDIOCA**

1 INTRODUÇÃO	24
2 MATERIAL E MÉTODOS	25
2.1 Material	26
2.2 Métodos	28
2.2.1 Determinação do teor de amilose	28
2.2.2 Cinzas	28
2.2.3 Umidade	28
2.2.4 Viscosidade	28
2.2.5 Poder de inchamento	29
2.2.6 Índice de solubilização	29
2.2.7 Claridade de pasta	29
2.2.8 Estabilidade ao congelamento e descongelamento	30
2.2.9 Grau de substituição	30
2.2.10 Espectrometria de Infravermelho	31
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4 CONCLUSÕES	36
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

**CAPITULO 3 - PROPRIEDADE DE RETROGRADAÇÃO EM
HIDROXIPROPILAMIDO (HPA), DIHIDROXIPROPILAMIDO (DHPA) E
AMIDOS NATIVOS DE MILHO E DE MANDIOCA.**

1 INTRODUÇÃO	42
2 MATERIAL E MÉTODOS	43
2.1 Material	43
2.2 Métodos	43
2.2.1 Retrogradação	43
2.2.2 Estabilidade ao congelamento e descongelamento	43
2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura	44
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4 CONCLUSÕES	52
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
CONCLUSÃO GERAL	54
PERPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	55

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1 - Propriedades viscoamilográficas do DHPA, HPA e amidos de milho e de mandioca. 31

Tabela 2 -Valores de amilose, claridade de pasta, poder de inchamento, índice de solubilização, cinzas e umidade para os amidos nativos de milho e de mandioca, DHPA e HPA (Lordrill) 34

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 1

- Figura 1** – Estrutura básica da amilose 5
- Figura 2** – Estrutura básica da amilopectina 5
- Figura 3** – Representação diagramática de uma porção de amilopectina(esquerda). Amplificação de agrupamentos acumulados típicos (direita) 7
- Figura 4** – Estrutura do grânulo de amido em diferentes níveis de magnificação 8
- Figura 5** – Curvas de viscosidade Brabender de vários amidos 5

CAPITULO 2

- Figura 1** – Diagrama esquemático do processo de obtenção do DHPA a partir do CPG(Propriedade da INQUIL) 27
- Figura 2** – Cromatograma de Infravermelho de amidos nativos de milho e de mandioca e de amidos modificados: hidroxipropilamido e dihidroxipropilamido 34

CAPITULO 3

- Figura 1** – Géis de amidos nativos de milho e de mandioca e de amidos modificados: Hidroxipropilamido e dihidroxipropilamido (0,1 %) 46

Figura 2 – Retrogradação dos amidos nativos de milho e de mandioca comparativamente aos amidos modificados HPA e DHPA.	47
Figura 3 – Perda de água nos ciclos de congelamento e descongelamento para o HPA (Hidroxipropilamido - Lordrill), amido de mandioca, amido de milho e DHPA (dihidroxipropilamido)	47
Figura 4 – Micrografia eletrônica de varredura do Hidroxipropilamdo(HPA) comercial(A) e do Dihidroxipropilamido(DHPA) obtido a partir do amido de mandioca, extrusado(B), 600X	49
Figura 5 - Micrografia eletrônica de varredura do Dihidroxipropilamido de mandioca 600X (A) e do amido de mandioca 500X (B)	50
Figura 6 – Micrografia eletrônica de varredura do amido de milho nativo (600 X)	51

LISTA DE ABREVIações

AOAC	Association of Official Analytical Chemists
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CPG	Cloro propileno glicol
DMSO	Dimetilsulfóxido
DHPA	Dihidroxipropilamido
DHPS	Dihydroxypropylstarch
DHPMC	Dihidroxipropilmetilcelulose
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
FDA	Food and Drug Administration
HPA	Hidroxipropilamido
HPS	Hydroxypropylstarch
INQUIL	Indústria de Amidos Especiais LTDA
NaOH	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
pH	Potencial hidrogeniônico
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNISUL	Universidade do sul de Santa Catarina
ISI	International Scientific Instruments

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais João (in memorian), e Suselei e minha avó Maria “Dada” por todo amor e incentivo e dedicação.

Ao meu filho amado Igor, pela ausência de pai.

Aos irmãos Valter e Richard pelo incentivo durante a jornada.

Ao amigo do peito Sérgio pela partilha e apoio das horas difíceis.

Obrigado a minha segunda família e vizinhos Susi, Eloi e Elon.

A professora Edna Regina Amante, pela orientação, dedicação, doação, a colhimento e amizade e paciência. Eternamente GRATO!!!!.

A professora Renata pela disponibilidade e ajuda na produção do material

A INQUIL, pela possibilidade de realização do mestrado.

Ao diretor da INQUIL, Dr. Pedro T. Thormann pessoa amiga que muito incentivou e colaborou para a realização deste trabalho.

Aos colaboradores da INQUIL, em especial parceiros de trabalho Luciano, Sidnei e Tatiani pela compreensão e apoio.

Ao diretor do Centro tecnológico da UNISUL Dr. Pof. Jair Juarez João, pela motivação, apoio técnico e amigo; meu “Co-orientador”.

As estagiárias do Laboratório de Frutas e Hortaliças em especial a Karina Simas e Karina Santos pela ajuda, dedicação e interesse. Sem vocês tudo seria mais difícil. Obrigado!!

Ao laboratório de microscopia Profa. Dra. Elisa Helena Siegel Moecke, pela colaboração e disponibilidade.

Ao Centro de Tecnologia de Cereais do ITAL em especial a Dra. Silvia Biondi pela disponibilidade nas análises de viscosidade.

As colegas de mestrado e amigos, especialmente a Janete, Conceição, Geraldine e Leila, pela amizade e apoio; e a todas as pessoas que direta ou indiretamente participaram da realização desta pesquisa. OBRIGADO!

1 INTRODUÇÃO

A indústria de extração do amido de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) constitui ótima alternativa de agregação de valor para esta tradicional cultura do Brasil.

O setor alimentício apresenta perspectivas de expansão, não só em função da tendência de maior utilização do amido e potencialidade de consumo, como também, em parte, pela conseqüente substituição de amido e subprodutos de amido de milho e de batata por fécula e seus respectivos subprodutos.

O País dispõe de matérias-primas em abundância as quais poderiam passar por processos de valorização, através do emprego de tecnologia adequada. Porém, o comportamento do amido de mandioca necessita ser mais profundamente conhecido, para o domínio das técnicas de produção de amidos modificados.

As variações apresentadas pelos grânulos de amido, resultam em uma ampla faixa de propriedades devido, inicialmente, às fontes das quais se originam (amido de tubérculos, raízes, cereais ou leguminosas), à própria proporção entre o teor de amilose e de amilopectina, grau de compactação, influências do meio natural e das condições de processamento, vindo a atender, de maneira mais específica requisitos indispensáveis ao seu emprego nas indústrias alimentícias, de papel, têxteis, siderúrgica (CRUZ e EL DASH, 1984), petrolífera, farmacêutica e embalagens.

A ênfase dada no final da década de 80 à redução de consumo de fontes de polímeros não renováveis e à utilização de produtos biodegradáveis colocou o amido em importante posição como matéria-prima para a indústria química e de polímeros (LEIBLE, 1996).

Grandes crescimentos foram registrados, com a implantação de unidades de modificação de amidos, filiais de empresas alemãs, japonesas e americanas em países como a Indonésia, Tailândia e Brasil, importantes produtores de matérias-primas amiláceas.

Os amidos modificados são produzidos visando obter as propriedades funcionais não encontradas nos amidos granulares, ou naturais, atendendo aplicações específicas em diversos segmentos industriais, e aumento do valor agregado dos mesmos.

Segundo Ruales et al. (2000) e Roper (2002) a grande variedade de aplicações para o amido explica-se tanto por sua disponibilidade, como também por suas variadas propriedades físico-químicas e funcionais, sendo esta última, passível de modificações que a adaptem para determinado fim. As propriedades físico-químicas dependem da origem genética deste amido, condições climáticas, de produção, parâmetros tecnológicos (temperatura, conteúdo de água e outros) do manejo da matéria-prima, das modificações físicas (tratamento térmico) ou químicas.

As modificações ou derivações do amido podem ser físicas ou químicas (CIACCO e CRUZ, 1982). Dentre estas, a eterificação que consiste na substituição na molécula dos polissacarídeos - amilose e amilopectina, colocando grupamentos hidroxipropil por reações de substituição com óxido de propileno, de extrema periculosidade ao manuseio, e aquisição comercial por exportação, obtendo o amido eterificado (HPA) – hidroxipropilamido. A eterificação confere ao amido maior capacidade de retenção de água e resistência do gel, comparativamente aos amidos granulares (ROBERTS, 1965).

A produção do hidroxipropilamido ocorre a partir do amido milho, em países produtores do cereal podendo ser amaranto, batata, sagu, amido de banana, trigo sorgo entre outros. Para o Brasil, um dos principais produtores mundiais de amido de mandioca, seria importante conhecer as propriedades deste na produção de e amido eterificado.

Considerando esta realidade o presente trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento do dihidroxipropilamido obtido a partir do amido de mandioca, comparativamente ao hidroxipropilamido e aos amidos nativos de milho e de mandioca, com a finalidade de iniciar os estudos para o emprego do DHPA em alimentos.

No entanto, existe a restrição da disponibilidade do óxido de propileno no Brasil, havendo necessidade de técnica que tornaria o País independente desta importação. Contudo uma nova molécula substituinte para o óxido de propileno seria o cloro propileno glicol originando o DHPA, produto com propriedades ainda não estudadas para alimentos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 Amido

2.1.1 Estrutura e propriedades

O amido é um polissacarídeo natural, sendo a principal fonte de reserva de carboidratos em plantas. É considerado a segunda biomassa, próxima da celulose, produzida na terra (JANE, 1995; RICHARDSON, 2003).

O amido está constituído basicamente por polímeros de α -D-Glicose: amilose que é fundamentalmente linear e, amilopectina ramificada. O peso molecular do amido varia de 10^4 a 10^7 Daltons citado por Jane (1995). Em contraste com a celulose, as ligações entre a glicose no amido são α -1,4 e exibem uma conformação ao acaso, enquanto que as ligações β -1,4 da celulose mostram uma estrutura linear rígida.

Conforme citado por Soares (2003) a maioria dos grânulos do amido, está constituída por amilopectina, por exemplo, até 100 % em amidos cerosos, 72 % em amido normal e 80 % em amido de batata, as quais têm estruturas altamente ramificadas. A amilopectina possui ligações fortes na posição α -1,4 e cerca de 5 % das ligações são ramificadas na posição α -1,6 (JANE, 1995).

As cadeias ramificadas da amilopectina são arranjadas em pequenos “pacotes”, cadeias ramificadas longas que variam com a espécie e origem genética do amido. As cadeias ramificadas apresentam dupla hélice e estruturas cristalinas (SOARES, 2003).

A amilose é uma molécula principalmente linear, fração solúvel (Figura 1) que tem poucas ramificações. Certas variedades de cereais podem atingir até 50 a 70 % de amilose. A amilopectina é a fração insolúvel (Figura 2) ambas frações correspondem aos carboidratos de peso molecular elevado e fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, arranjam-se radialmente nos grânulos de amido, ligadas por ligações de hidrogênio, formando regiões cristalinas e amorfas, segundo a intensidade de associações (LEACH, 1965; HENDERSON, 1973 apud SOARES, 2003).

A orientação das moléculas de amilose e amilopectina dá origem à birrefringência, formando a cruz de malta, comprovando a orientação radial destas moléculas (LINEBACK, 1984). As regiões cristalinas dos grânulos também

oferecem diferentes padrões de difração de raio-X – tipos A, B e C, os quais constituem informação adicional na caracterização dos grânulos de amido, podendo indicar as diferentes procedências segundo espécies vegetais (ROSENTHAL et al., 1972; LINEBACK, 1984).

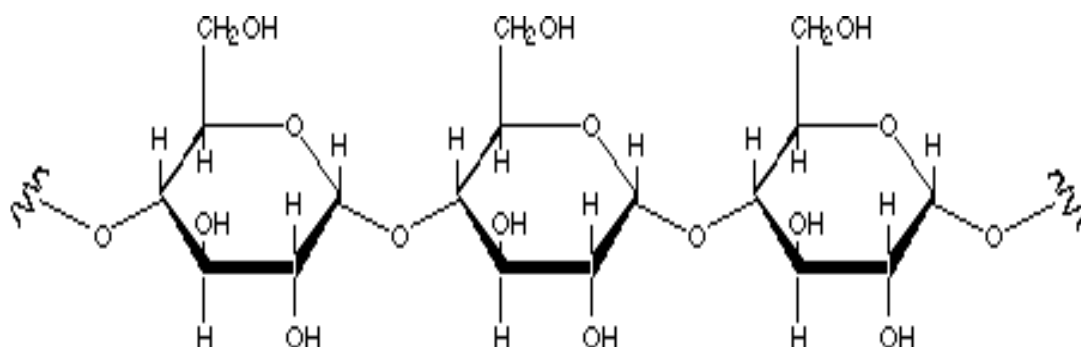


FIGURA 1 - Estrutura básica da amilose

Fonte: (www.google.com.br/imagens/amilose)

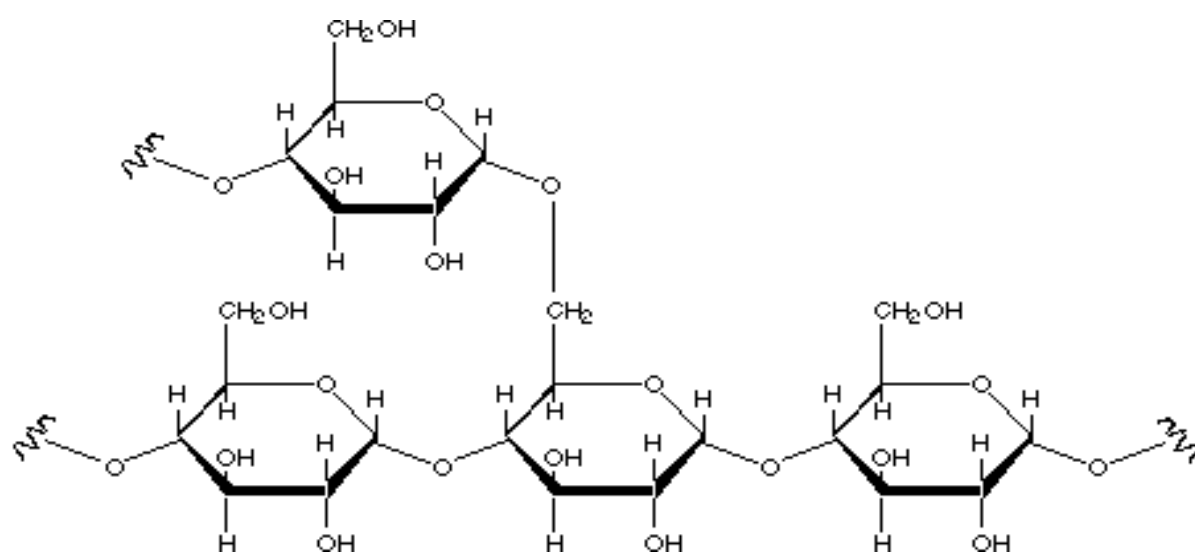


Figura 2 – Estrutura básica de amilopectina

fonte: (www.google.com.br/imagens/amilopeptina)

De acordo com SCHOCH (1942) o amido apresenta duas frações distintas baseadas na solubilidade em n-butanol: amilose e amilopectina. Embora este procedimento tenha sido modificado ao longo dos anos, estas cadeias permanecem como componentes majoritários.

Embora existam inúmeras controvérsias, hoje é estabelecido que algumas moléculas de amilose podem apresentar ramificações, talvez 0,3 a 0,5 % do total das ligações, unidas através de ligações α -1,6. Também possui tendência a formar hélices e girar, mesmo através das várias camadas de amilopectina.

De acordo com Hosney (1991) e Franco et al. (2001) a natureza linear e de grande comprimento confere a amilose propriedades únicas tais como: capacidade de formar complexos com iodo, álcoois ou ácidos orgânicos; formação de precipitados em solução de amido (com adição de NaOH ou DMSO – dimetilsulfóxido) e ainda associar-se consigo mesma e desta forma, precipitar na solução.

A amilopectina consiste em uma cadeia principal, chamada cadeia C (ligações α -1,4 e α -1,6) a qual estão ligadas extremidades redutoras e numerosas ramificações, chamadas cadeia B. associadas às cadeias B, estão às chamadas cadeias A (ligações alfa-1,4). As ramificações da amilopectina apresentam dupla hélice e o comprimento das cadeias, variam com a espécie e origem genética do amido (Figura 3). Devido ao vasto número de cadeias na estrutura da amilopectina, tem-se definido vários pontos de ramificações e, portanto, torna-se difícil determinar ao certo a representação estrutural exata da amilopectina. Muitos pesquisadores têm proposto diferentes modelos, entre estes: *cluster*, duplas hélices e comprimentos de cadeias irregulares (JANE, 1992; JANE et al., 1999; LUALLEN, 2002).

No grânulo de amido, uma região de moléculas ordenadas cresce na direção radial a partir do centro (hilo). Grânulos completos, com moléculas arranjadas na direção radial, contêm regiões cristalinas (“dura”) e não cristalinas ou semicristalinas, 15 a 45 % associadas à amilopectina, em camadas alternadas (Figura 4) (AMANTE, 1986; WHISTLER, 1999; FENNEMA, 2000; SOARES, 2003).

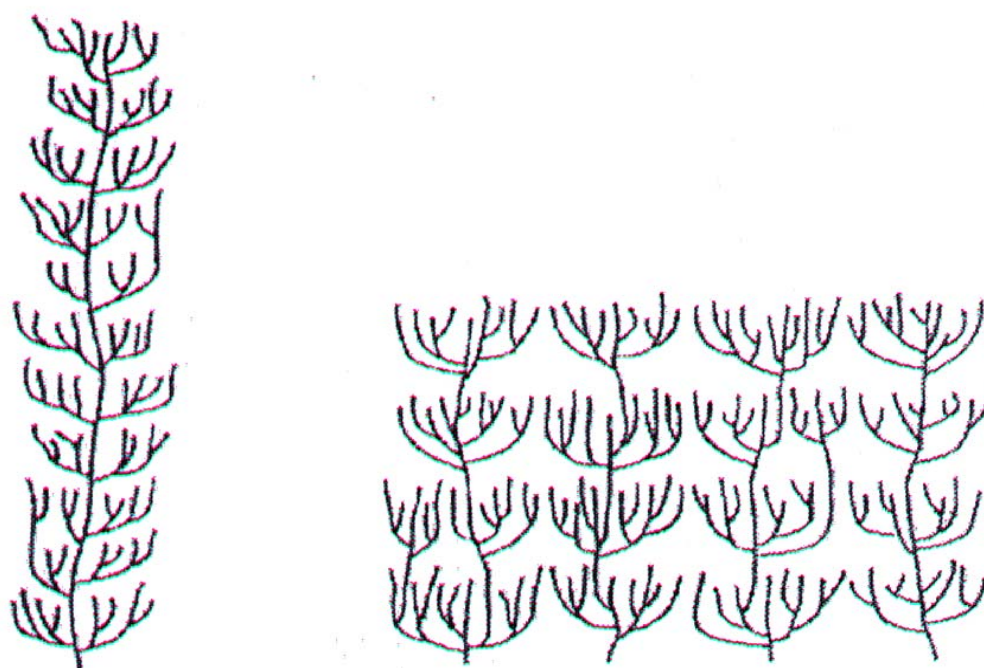


Figura 3 - Representação diagramática de uma porção de amilopectina (esquerda). Amplificação de agrupamentos acumulados típicos (direita). (WHISTLER, 1999)

Consideráveis evidências através de estudos de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e mais recentemente microscopia de força atômica, indicam que as lamelas cristalinas e amorfas de amilopectina estão organizadas em estruturas grandes mais ou menos esféricas que foram denominadas blocos (Figura 4) (GALLANT,1997; WHISTLER,1999). Os amidos são empregados industrialmente, devido às suas propriedades funcionais, que se resumem, principalmente, na habilidade de formação de géis, a qual depende de diferentes características particulares dos grânulos.

2.1.2 Gelatinização

A gelatinização ocorre através do aquecimento do amido em água ou por meio de reagentes químicos apropriados, resultando no inchamento dos grânulos, até

várias vezes o tamanho original, ocorrendo a solubilização da amilose (MILLES et al., 1995).

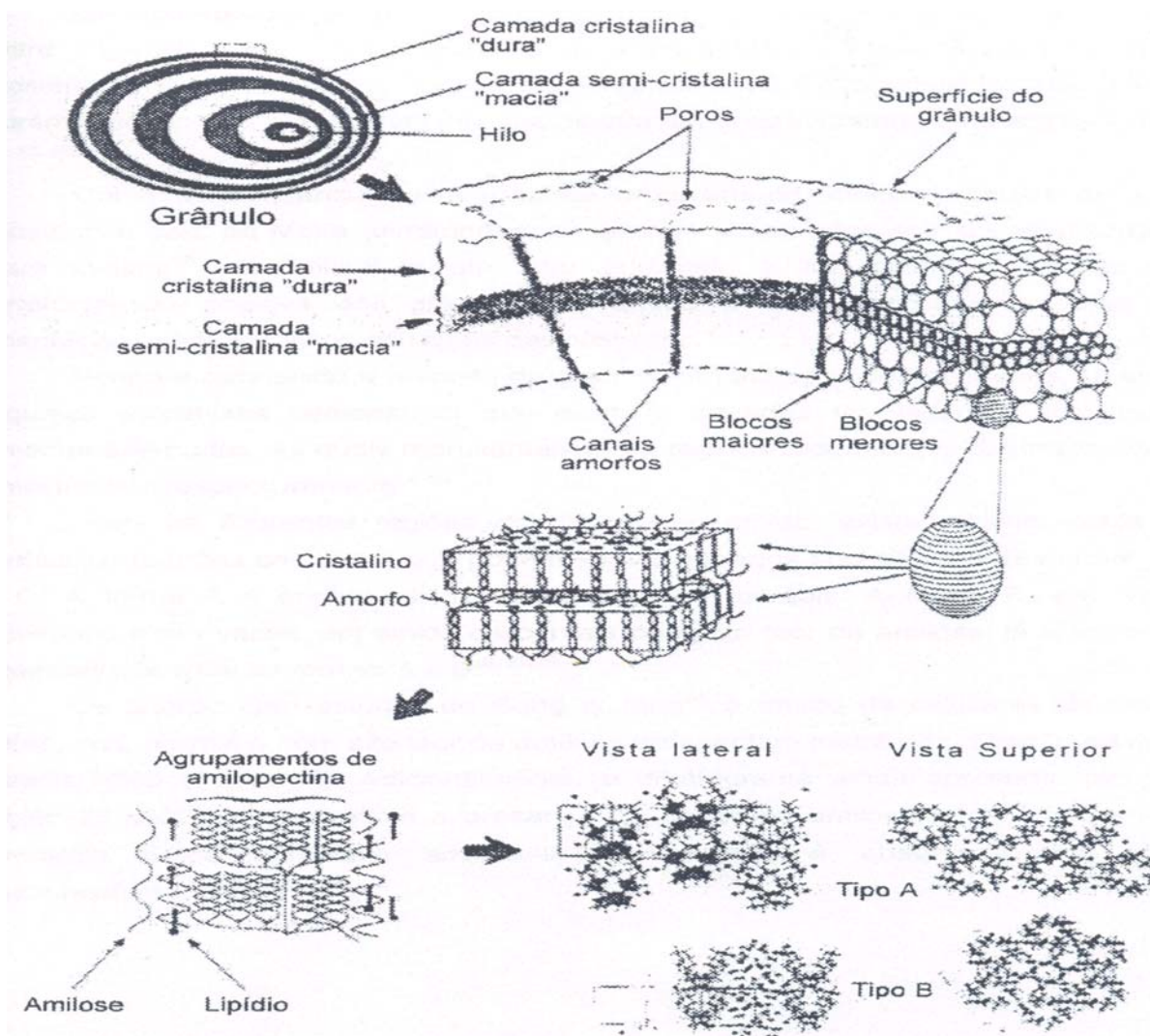


Figura 4 - Estrutura do grânulo de amido em diferentes níveis de magnificação (GALLANT, 1997).

O processo de gelatinização do amido pode ser definido como a conversão do grânulo em uma solução de suas moléculas constituintes individuais, podendo ser considerado em duas fases: a ruptura das ligações de hidrogênio entre as moléculas e a subsequente dissolução das moléculas de amido parcialmente livres (OOSTEN, 1984).

Sendo a gelatinização, uma importante propriedade dos amidos, resultando em pastas com diferentes viscosidades segundo o arranjo interno dos grânulos,

diferentes são os fatores que concorrem para mudanças na viscosidade do amido: Fonte de origem, presença de lipídios, proteínas, fibras, monossacarídeos e oligossacarídeos, derivatização ou modificação, incorporação de emulsificantes e ácidos graxos, presença de cátions metálicos, bem como a adição de ácidos, bases ou ação de enzimas (GOERING et al., 1974; ALLEN et al., 1976 e GHIASI et al., 1982).

2.1.3 Retrogradação

Géis de amidos de diferentes procedências, apresentam tendências características à retrogradação, um fenômeno relativo a habilidade das moléculas solubilizadas de amilose e frações lineares de amilopectina, formarem reassociações por ligações de hidrogênio, retornando à estrutura cristalina existente no amido granular. O processo é acompanhado pela saída de água do gel, uma vez que as ligações de água do amido gelatinizado foram substituídas por ligações de hidrogênio no amido retrogradado. À saída de água do gel, neste processo, denominamos sinerese (COLLISON, 1968; ROSALINA e BHATTACHARYA, 2002).

Amido de mandioca apresenta pouca tendência à retrogradação, fato atribuído ao baixo teor de amilose no grânulo (WHISTLER e PASCHALL, 1965).

A Figura 5 ilustra as características viscoamilográficas de diferentes amidos granulares, um amido modificado e do amido de sorgo ceroso (com alta concentração de amilopectina). Verifica-se que o amido de milho o qual possui alto teor de amilose, apresenta elevada retrogradação, alta viscosidade no resfriamento, o mesmo ocorrendo com o amido de sorgo ceroso intercruzado, diferentemente dos amidos de mandioca e sorgo ceroso nativo.

As diferenças observadas na Figura 5 exemplificam as grandes diferenças encontradas entre amidos. Pastas de amidos de cereais são opacas, curtas, encorpadas, e gelificam pelo resfriamento, enquanto as de tubérculos apresentam-se translúcidas, longas, coesivas e fibrosas (ROSENTHAL, 1973; CRUZ e EL DASH, 1984).

A necessidade de aplicações adequadas dos amidos tem conduzido estudos para a produção de “novos amidos”. Devido ao baixo custo do amido,

este pode ser modificado e comercializado a preços competitivos com muitas gomas naturais e sintéticas (WHISTLER & PASCHALL, 1965).

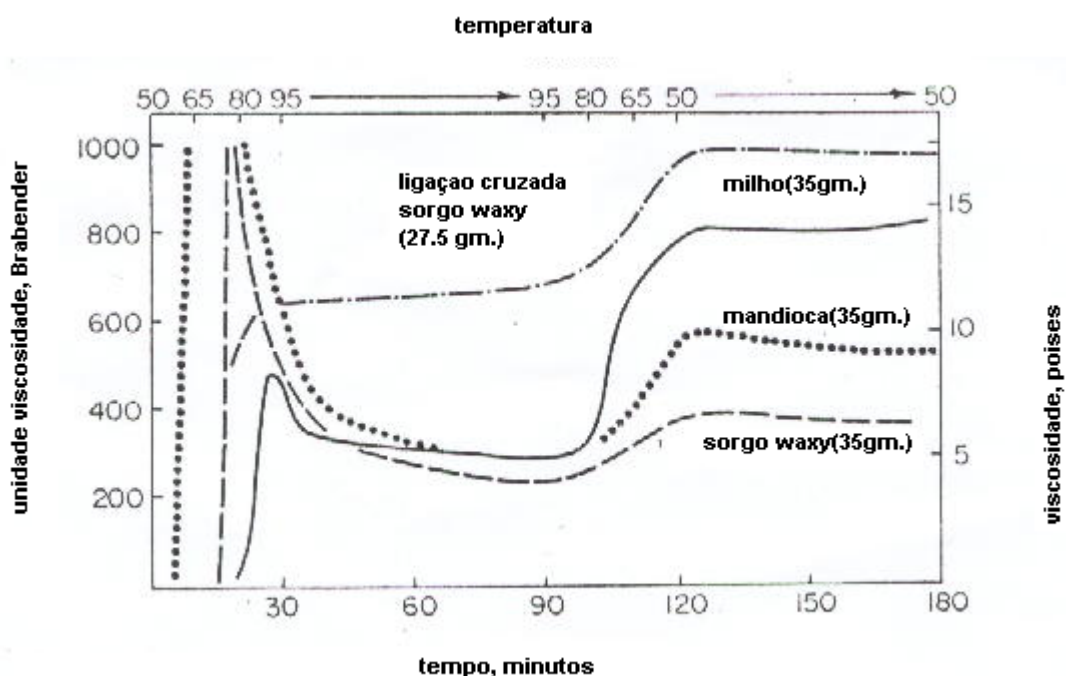


Figura 5 - Curvas de viscosidade Brabender de vários amidos (WHISTLER e PASCHALL, 1965).

2.2 Amido de milho

O milho é o cereal mais utilizado nos Estados Unidos como o membro mais comum da família (*Gramineae*), conhecida pelos botânicos como *Zea Mays* (WHISTLER e PASCHALL, 1984).

Somente 5 % do cultivo do milho mundial é usado para extração de amido. Aproximadamente 70 % do amido de milho produzido é convertido em xarope de milho, xarope com alto teor de frutose e dextrose (BILIADERIS, 1992).

Os grânulos de amido de milho possuem tamanhos médios com formato arredondado ou poligonal. O conteúdo de amido no milho varia de 68 a 74 % e o conteúdo de amilose varia de 80% em amidos com amilotipos para 1% no milho ceroso (SCHOCH, 1968).

O amido de milho apresenta géis viscosos, opacos e aroma típico do cereal. Os géis deste amido são firmes e têm grande tendência a retrogradação. Este amido é muito usado como espessante em molhos, caldo de carne, recheios de tortas, etc. Entretanto, devido à tendência a retrogradação, a utilização deste amido em alimentos conservados refrigerados não é aconselhável. O amido de milho tem grande aplicação na indústria de panificação como diluente de farinhas de trigo destinadas à confecção de produtos que não exigem uma farinha forte. Amido de milho também é usado como diluente de fermentos químicos, pois impede a absorção de água pelo fermento e separa o composto ácido do bicarbonato evitando assim, o desprendimento de CO₂ durante o armazenamento (CIACCO e CRUZ, 1982).

O comportamento viscoamilográfico demonstra que os grânulos de amido de milho, em geral, não resistem à agitação mecânica, com grande redução da viscosidade observada durante a agitação a 90 °C, na curva de viscosidade Brabender. O comportamento do gel no resfriamento, com o aumento da viscosidade, revela tendência à retrogradação do amido de milho nativo (WHISTLER e PASCHALL, 1965).

2.3 Amido de mandioca

O amido de mandioca, em geral, possui baixa temperatura de gelatinização e pouca tendência a retrogradação. Um moderado pico de viscosidade no aquecimento revela a fragilidade dos grânulos inchados, o que resulta na instabilidade da pasta no ciclo do cozimento/resfriamento sob agitação (AMANTE, 1986).

Os géis de amido de mandioca são fluidos plásticos, com alta viscosidade, ocorrendo decréscimo na temperatura do pico de viscosidade máxima com aumento da concentração. Estas pastas possuem também boa resistência à ruptura e ao alongamento (WHISTLER, 1984).

Quanto ao diâmetro dos grânulos, os maiores estão entre 16 e 26 µm de comprimento por 12 e 22 µm de largura, enquanto os menores encontram-se na

faixa de 3 a 10 μm de comprimento por 3 a 10 μm de largura (AMANTE, 1986; FRANCO et al. 2001).

Segundo Wivinis e Maywald (1967), referidos por Amante (1986), o hilo apresenta-se de forma cêntrica, algumas vezes levemente fissurado.

O conteúdo de amilose no amido de mandioca varia de 16 a 18 % a qual se encontra na forma cristalina, enquanto a amilopectina varia entre 82 a 84 %. Os amidos de mandioca gelatinizam a temperaturas que oscilam entre 60 a 70 °C (AMANTE, 1986; MOORE, 2001)

O elevado conteúdo de amido na mandioca confere um alto valor industrial, já que a facilidade do processo de purificação é devida ao baixo conteúdo de outros constituintes na raiz. Segundo Gevaudan et al. (1989), isto permite a obtenção de um amido de características ótimas na cor e de baixo custo.

Comparando com amidos provenientes de outras fontes, o gel de amido de mandioca se caracteriza por apresentar uma textura coesiva muito extensa, com alta transparência, boa estabilidade e com um custo baixo e competitivo. A temperatura de gelatinização do amido de mandioca, próxima à do milho, permite ser aproveitado como espessante em produtos como sopas, molhos e recheios para pudins (WALISZEWSKI e SEDAS, 1994).

2.4 Amidos modificados

Amidos nativos são comumente modificados por processos físicos, químicos, enzimáticos ou meios genéticos para prover propriedades funcionais específicas (WHISTLER, 1984; KENNEDY, 1985; BEMILLER, 1997; GUILBOT et al. 2000; apud RICHARDSON e GORTON 2003).

Derivados de amidos podem ser caracterizados por muitos fatores que influenciam as propriedades funcionais, assim como o tipo e natureza do grupo substituinte, grau de substituição entre outros.

Os amidos modificados comumente são os amidos tratados por ácidos ou hipocloritos, fosfatados e inter cruzados, além das modificações com acetatos, dialdeídos, proprionatos, butiratos, caproatos, benzoatos, metil, benzil, etc. (CIACCO e CRUZ, 1982).

2.4.1 Hidroxipropilamido - HPA

De acordo com Richardson e Gorton (2003), amidos eterificados são produzidos principalmente por substituição com grupos alquil ou hidroxil.

A literatura clássica se refere os três principais métodos de eterificação do amido que são: abertura dos anéis epóxidos, o deslocamento nucleofílico dos halogêneos alifáticos ou grupos sulfatos (síntese de Williamson), e a adição do tipo Michael do amido para o composto não saturado (ROBERTS, 1965).

Industrialmente, o amido nativo pode ser eterificado por processo relativamente simples, sendo disperso em água, apresenta relativamente alta reatividade comparado com a celulose nativa. Reagentes alcalinos NaOH e KOH catalisam a reação de substituição pela ativação da molécula de amido, o qual é realizado pela deprotonação do grupo hidroxil. A modificação do amido pode acontecer em diferentes fases heterogênea e homogênea (RUTENBERG e SOLAREK, 1984; FLECHE, 1985 apud RICHARDSON e GORTON; 2003).

A introdução de grupamentos hidroxietil ou hidroxipropil ao amido, resulta em redução da temperatura de gelatinização, aumento do poder de inchamento, dispersão no cozimento, aumento da claridade de pasta e coesão. Reduzem drasticamente a retrogradação (WHISTLER e PASCHALL, 1965).

A eterificação de amidos tem sido descrita na literatura durante várias décadas. Desde 1950, considerável atenção tem sido dada à produção de éteres de amido com baixo grau de substituição. A introdução de 0,05 a 0,1 grupos hidroxietil por unidades de glucose tem considerável efeito sobre as propriedades dos géis de amido (WHISTLER e PASCHALL, 1965).

A hidroxipropilação de amidos granulares melhora as suas propriedades físico-químicas e aumenta o número de aplicações. O aumento do caráter hidrofílico pelo processo de hidroxipropilação, resulta no enfraquecimento da estrutura interna dos grânulos. Um dos efeitos deste enfraquecimento está na redução da temperatura inicial de pasta neste amido modificado. Com o aumento do grau de substituintes hidroxipropil, ocorre redução na temperatura de pasta, até atingir o inchamento à temperatura ambiente (PAL et al., 2002). Com o aumento da substituição de 0,4 para 1,0, o hidroxipropilamido apresenta dispersibilidade em água fria (RUTENBERG e SOLARECK, 1987; citados por PAL et al. 2002).

Perera & Hoover (1999) e Pal et al. (2002), destacam o aumento da resistência dos géis de hidroxipropilamido aos ciclos de congelamento e descongelamento. A natureza hidrofílica do grupamento hidroxipropil mantém a água na pasta de amido, evitando separação ou sinerese.

Devido a elevada estabilidade dos géis de hidroxipropilamido, estes têm sido referidos como “amidos estabilizados” (PAL et al., 2002).

Alguns autores têm destacado que uma combinação de modificações do tipo hidroxipropilação e intercruzamento podem aumentar a resistência de géis de amido a altas temperaturas, baixos pHs e força mecânica. Porém, esta combinação de modificações, requer cuidados adicionais e resulta em amidos com aplicações excessivamente específicas (ZHOU, ZHANG e FAN, 1991, citados por PAL et al., 2002).

O processo de hidroxipropilação também patenteado nos Estados Unidos (WHISTLER e PASCHALL, 1965) consiste no preparo de uma suspensão de amido a 40 – 45 %, em álcali. Dissolve-se na mesma suspensão o etileno ou o óxido de propileno. A reação é conduzida a baixa temperatura, não excedendo a 55 °C.

Os autores estudaram diferentes variáveis no processo e, acompanharam os resultados através da determinação da substituição molar, que consiste no número de moles dos grupos substituintes introduzidos por unidade de glicose. Diferentes combinações de parâmetros de reação podem render diferentes HPA. O limite da *Food and Drug Administration* (FDA), para a substituição molar no HPA é de 0,2 (ROSALINA e BHATTACHARYA, 2002).

Os efeitos da hidroxipropilação sobre os géis de amido podem ser observados através de diferentes parâmetros tais como: medida da turbidez do gel, padrão de difração de raio-X, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura, poder de inchamento, índice de solubilização, ciclos de congelamento e descongelamento (medida da sinerese) e curvas de viscosidade Brabender (PERERA e HOOVER, 1999; PAL et al., 2000 e PAL et al., 2002).

Segundo fornecedores de gases especiais, para autorizar a utilização e venda de óxido de propileno ou óxido de etileno a indústria deve estar adequada a Portaria Interministerial nº 482 de 16 de abril de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, que trata dos riscos ocupacionais e de transmissão

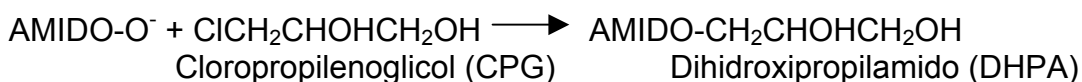
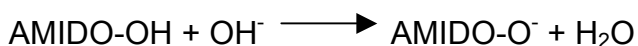
dos agentes infecciosos bem como considerando que o gás óxido de etileno e óxido de propileno é altamente tóxico, facilmente inflamável e explosivo, além de ser carcinogênico, mutagênico, teratogênico e neurotóxico (BRASIL, 1999).

2.4.2 Dihidroxiopropilamido - DHPA

Estudos recentes têm sugerido a aplicação da hidroxipropilmetilcelulose, como importante ingrediente substituinte de proteínas formadoras de massas (KOBYLAŃSKI et al. 2004), contudo nenhuma informação existe sobre o DHPA, um produto que poderia ter propriedades similares e tendência para o emprego em alimentos.

A hidroxipropilação do amido aumenta a tendência a retenção de água pelo gel devido à formação de ligações de água em novos sítios na macromolécula do amido (KAVITHA e BEMILLER, 1998; KAUR et al. 2004), no entanto, existem restrições para a produção de HPA no Brasil, devido à dependência de fornecimento da molécula substituinte.

Reação de obtenção do DHPA a partir do Cloropropilenoglicol



3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMANTE, E.R; Caracterização de amidos de variedades de mandioca(*Manihot esculenta*, Crants) e de batata doce (*Ipomoea batatas*). Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG , 109 p, 1986

ALLEN, J.E.; HOOD, L.F.; PARTHASARATHY, M.V. The ultra-estrutura of unmodified and chemically modified tapioca starch granules as revealed by the freeze-etching technique. **Journal of Food Technology**, 11(5): 537-541,1976.

BILIADERIS, C. G. Physicochemical and function aspects of starch and its derivatives. Short cours, Irapuato, Mexico, 1992.

BRASIL, Portaria interministerial nº482 de 16 de abril de 1999. **ANVISA** – Agencia Nacional de Vigilância Sanitária.

COLLISON, R. Starch retrogradation. In: RADLEY, J.A “Starch and its derivatives”. Cap. VI, pags. 194-202. Chapman and Hall, Londres, 1968.

CIACCO, C. F; CRUZ, R. Fabricação de Amido e sua Utilização. **Série Tecnologia Industrial**. N.7, p.59-92, 1982.

CRUZ, R. & EL DASH, D.A . Isolamento e caracterização do amido de chuchu. **Revista Ceres**, 31(175): 173-188, 1984.

FENNEMA, O .R. **Química de los alimentos**. 2ª edição. Editorial Acribia S. A .Zaragoza. 2000

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O .F.; SARMENTO, S.B.S. **Propriedades gerais do amido**. Fundação Cargill. Campinas.2001.

GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P.M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v.32,p.177-191, 1997.

GEVAUDAN, A . G.; CHUZEL, S. D.; ANDIEU, J. Physical properties of cassava mash. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 24, p. 637 – 645, 1989.

GHIASI, R.; VARRIANO-MARSTON, E.; HOSENEY, R.C. Gelatinization of wheat starch. I V. Amilograph viscosity. **Cereal Chemistry**, 59(4): 262-265, 1982.

GOERING, K.J.; FRITTS, D.H.;ALLEN, K.G.D. A comparison of loss of birefringence with the percent gelatinization and viscosity on potato, wheat rice, corn, cow cockle, and several barley starches. **Cereal chemistry**, 51(6): 764-771, 1974.

HOSENEY, R. C. **Principios de Ciencia y Tecnologia de los Cereales**. 1 ed. Zaragoza (España): Acribia, 1991. 321 p.

JANE, J.S. Starch Properties, Modifications, and Applications. **Pure applied Chemistry**, v.32 A, n.4, p.751-757, 1995.

JANE, J.;CHEN, J. F. Effect of amylose Molecular Size and Amylpectin Branch Chain Lenth on Paste Properties of Starch. **Cereal Chemistry**, v.69, n.1, p.60-65, 1992.

JANE, J.;CHEN, Y. Y.; LEE, L. F.; MCPHERSON, A. E.; WONG, K. S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAN, T. Effects of Amylpectin Branch Chain Lenth and Amylose Content on the Gelatinization and Pasting Properties of Starch. **Cereal Chemistry**, v.76, n.5, p.629-637, 1999.

KAUR, L.; SINGH, N.; SINGH, J. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. **Carbohydrate Polymers**, 55(2004) 211-223

KAVITHA, R., BEMILLER, J.N. Characterization of hydroxypropylated potato starch. **Carbohydrate Polymers**, 37 (1998) 115-121

KOBYLAŃSKI, J.R.; PÉREZ, O .E.; PILOSOFF, A .M.R. Thermal transitions of gluten-free doughs as affected by water, egg white and hydroxypropylmethylcellulose, **Thermochimica Acta** ,411 (2004) 81-89

LINEBACK, D.R. The starch granule. Organization and properties. **Bakers digest**, 58(2): 16-21, 1984.

LUALLAN, T. E. A Comprehensive Review of Commercial Starches and their Potential in Foods. In: BRANEN, A. L. D., P.M.; SALMINEN, S.; THORNGATE, J.H. **Food Additives**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2202.p. 757-807

MOORE, G. R. P. Amido de Milho e Mandioca na Produção de Maltodextrinas. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC. 85 p., 2001.

MILLES, M.J.; MORRIS, V.J.; ORFORD, P.D.; RING, S.G. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, **135**: 271-281, 1995.

OOSTEN, P.Y. Effects of organic molecules on the gelatinization temperature of starch. **Starch/starke**, 36 (I): 18-23, 1984.

PAL, J. ; REKHA. S. S.; PUSHPA. R. K. Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. **Carbohydrate Polymers**. V.48, p. 49-53, 2002.

PAL, J. ; REKHA. S. S.; PUSHPA. R. K. A Comparative Account Of Conditions Of Synthesis Of Hydroxypropyl Derivative From Corn And Amaranth Starch. **Carbohydrate Polymers**. V.43, p. 155 – 162, 2000.

PERERA, C. & HOOVER, R. Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted and head-moisture treated potato starches. **Food Chemistry**. V. 64, p. 361 – 375, 1999.

RICHARDSON, S. ; GORTON, L. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. **Analytica Chimica Acta** 497 (2003) 27-65

ROBERTS, H. J.. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. **Starch: Chemistry and Technology**. Vol. I, Cap. XIX, pág. 461 - 464. Academic Press, N.Y., 1965.

ROSALINA, I.; BHATTACHARYA, M. Dynamic rheological measurements and analysis of starch gels. **Carbohydrate Polymers** 48 (2002) 191-202

ROSENTHAL, F. R. T.; BARBOSA, C. M.; MELLO, A . P . ; SILVA, S. M. O . . Amidos de Mandioca. I . Características dos grânulos de II variedades procedentes do estado de Minas Gerais. **Anais de Academia Brasileira de Ciências**, 44 (1): 55-60, mar. 1972.

ROSENTHAL, F . R. T .; MELLO, A . P .; PELEGRINO, S . L . ; NAKAMURA, T . **Amidos de mandioca. 2 . Estudos de estrutura de variedades de Minas Gerais. Revista Brasileira de Tecnologia**, 4 (1/2): 7-17, 1973.

ROPER, H. Renewable Raw Materials in Europe – Industrial Utilisation of Starch and Sugar. **Starch/Starke**, v.54, p.89-99, 2002

RUALES, J.; CARPIO, C.; SANTACRUZ, S.; SANTACRUZ, P.; BRAVO, J. **Manual de Métodos de Caracterización de Carbohidratos**. Ed. Equador: Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología, 2000. 113p.

SCHOCH, T.J. Non-Carbohydrate Substances in the Cereal Starches. **Journal of the American Chemical Society**, v.9-12, 1942.

SCHOCH, T.J. &MAYWALD, E.C. Preparation of properties of various legums starchs . **Cereal Chemistry**, 45: 564, 1968.

SEDAS, T.V.; WALISZEWSKI, N. K. Evaluación de la yuca como materia prima no convencional para la indústriá alimentaria. **Archivos Latino Americano de Nutrición**. V. 44, n. 1, p. 2 – 5, 1994.

SOARES, R. M. D . Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare* L.). Tese de mestrado em Ciências dos Alimentos. **UFSC**. Florianópolis. 2003.

WHISTLER, R.L. Fractionation of Starch. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. **Starch: Chemistry and Technology**. Vol. I, Cap. XIV, pág. 344. Academic Press, N.Y., 1965

WHISTLER, R. L.; PASCHALL, E. F. **Starch: Chemistry and Technology** , 2th Edition, p.1-423-460-463. Academic Press, N.Y 1984.

WHISTLER, R. L . BEMILLER, J. N . **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. 2 ed. Minnesota: Eagan press, 1999. 231/241 p.

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADES VISCOAMILOGRÁFICAS DO DIHIDROXIPROPIL AMIDO DHPA OBTIDO A PARTIR DO AMIDO DE MANDIOCA

Trabalho a ser submetido a Revista "Starch"

SCHMITZ, Cláudio Salvalaggio; SIMAS, Karina Nunes; SANTOS, Karina; SKORONSKI, Everton; JOÃO, Jair Joares; AMANTE, Edna Regina. **Propriedades viscoamilográficas do DHPA obtido a partir do amido de mandioca**. 2004 (Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC)

RESUMO

Amidos nativos têm sido modificados para a obtenção de propriedades funcionais importantes em aditivos para alimentos. O hidroxipropilamido (HPA) é um amido eterificado obtido a partir da reação do amido com óxido de propileno em condições especiais. O óxido de propileno além de oferecer risco durante a manipulação, não é produzido no Brasil, havendo necessidade de importação. Através do presente trabalho, foi desenvolvido o dihidroxipropilamido (DHPA) através do emprego do cloropropileno glicol como substituinte. O amido eterificado obtido foi comparado ao HPA e aos amidos nativos de milho e de mandioca. O comportamento viscoamilográfico do DHPA difere do HPA e dos amidos de milho e de mandioca. O poder de inchamento atingido pelo DHPA foi superior aos outros amidos enquanto o índice de solubilização foi o menor dentre os mesmos. O espectro de infravermelho apresentou desdobramento de bandas na região $2970\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$ característico de propil amido poli-hidroxilado. O desenvolvimento do DHPA quanto à claridade de pasta e tendência a retrogradação colocam-no em importante posição para uso como espessante em alimentos. A elevada viscosidade no resfriamento contrasta com a alta claridade de pasta, devido ao maior inchamento do grânulo, resultando em géis translúcidos com rendimento como espessante.

Palavras chaves: hidroxipropilamido, dihidroxipropilamido, eterificação, amido de milho, amido de mandioca.

SCHMITZ, Cláudio Salvalaggio; SIMAS, Karina Nunes; SANTOS, Karina; SKORONSKI, Everton; JOÃO, Jair Joares; AMANTE, Edna Regina. **Viscoamylographyc properties of dyhydroxypropylstarch obtained from cassava starch**. 2004 (Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC)

ABSTRACT

Native starches have being modified in order to obtain important functional properties for food additives. Hydroxypropylstarch (HPS) is an eterified starch obtained from the reaction of starch with propylene oxide in special conditions. Propylene oxide besides being in dangerous handling it's not produced in Brazil, requirig an import process. In this research, through the usage of chloropropylenoglycol as substitute, dihydroxipropylstarch was developed. The etherified starch obtained was compared to Hydroxypropylstarch and to cassava and corn natural starches. Viscoamylographyc performance of DHPS differes from the performance of HPS and cassava and corn natural starches. The swelling achieved by DHPS was superior than other starches, while the solubilisation level was the lowest among the analized starches. The infrared spctrum presented unrolling this frequencia range in section $2970\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$ typical of polihydroxylated propyl starch. The development of DHPS whe it comes to paste clarity and retrogradation tendency suggests important position for use as espessant in foods high viscosity. In the cooling process contrasts with the high paste clarity, due to a greater granule swelling power, resulting in translucid gels with yield as espessant.

Key words: hydroxypropylstarch, dihydroxypropylstarch, corn starch, cassava starch.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a busca das indústrias por novas matérias-primas e aplicações que melhore a qualidade dos seus produtos tem feito com que haja um maior interesse por amidos tropicais, principalmente os amidos tropicais modificados quimicamente. Diferentes modificações químicas vêm sendo implementadas nos amidos com o objetivo de se obter melhores propriedades funcionais.

As modificações com adição de grupos lipofílicos confere aos amidos, maior estabilidade, permitindo que sejam usados em emulsões de água e óleo, como molhos para saladas. Amidos acetilados e hidroxipropilados são exemplos deste tipo de modificação.

O deslocamento nucleofílico alifático é um dos mecanismos de reação envolvido na obtenção do éter de amido – hidroxipropilamido (ROBERTS, 1965). A hidroxipropilação do amido aumenta a capacidade de retenção de água pelo gel, devido a formação de ligações intermoleculares entre as moléculas de água e os novos sítios na macromolécula do amido. No entanto, existem restrições para a produção de hidroxipropilamido (HPA) no Brasil, devido a dependência de fornecimento da molécula substituinte (óxido de propileno) através de importação (LEGWATER & LUTEN, 1971; PERERA & HOOVER, 1990; KIM et al., 1992).

O HPA é largamente empregado para alimentos submetidos a conservação pelo frio, devido a resistência do gel aos ciclos de congelamento e descongelamento, atribuída a maior tendência para retenção de água comparativamente aos géis de amidos nativos.

Com o intuito de produzir um amido modificado com características semelhantes ao HPA, foi sintetizado um produto com uma molécula substituinte diferente daquela tradicionalmente utilizada. Foi obtido um amido eterificado empregando o cloropropileno glicol (CPG), de mais fácil aquisição e menor risco de utilização.

Quimicamente, o emprego do CPG não conduz a reação de formação do HPA, mas sim ao Dihidroxipropilamido (DHPA), com características químicas adequadas para a retenção de água.

O DHPA, quimicamente, tende a apresentar maior número de sítios de retenção para a água, o que pode indicar o seu emprego para a mesma finalidade que o HPA.

Enquanto o uso do HPA está associado às propriedades funcionais como espessante e existe disponibilidade de dados e normas para o emprego do mesmo em alimentos, isso não ocorre com o DHPA, para o qual não existem estudos dirigidos para alimentos.

A *Food and Drug Administration* (FDA), estabelece níveis para o emprego do HPA, o DHPA não foi estudado. No entanto, suas propriedades funcionais e segurança devem ser avaliadas.

A hidroxipropilmetilcelulose (DHPMC) e os estudos sobre o emprego da mesma para alimentos em substituição ao glúten referido por Kobylánsk et al. (2004), oferecem uma indicação de que o DHPA pode vir a ser estudado como ingrediente para alimentos.

O presente trabalho teve por objetivo, avaliar as propriedades viscoamilográficas do DHPA obtido a partir do amido de mandioca comparativamente ao HPA comercial e aos amidos nativos de milho e de mandioca.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O DHPA foi obtido por Indústrias Químicas Indígenas - INQUIL, Treze de Maio – SC, sob condições para a eterificação do amido de mandioca nativo, com o emprego do cloropropilenoglicol obtido no Laboratório de Síntese Orgânica, Centro Tecnológico da Universidade do Sul de Santa Catarina – UNISUL, sendo todos os procedimentos são de propriedade da Empresa INQUIL.

A Figura 1 oferece uma ilustração sintética do processo empregado. A partir do cloro propilenoglicol, foi realizada a etapa de substituição química no amido em escala piloto. Foi utilizado um reator do tipo estático, uma linha de transporte pneumático, bomba dosadora de hidróxido de sódio, bomba dosadora de cloro propilenoglicol, nebulizadores e um tanque cilíndrico giratório para agitação.

De acordo com a Figura 1 observa-se que o amido foi adicionado ao misturador através de uma correia transportadora. O cloro propilenoglicol foi bombeado para dentro do mesmo através de uma bomba dosadora, passando por um nebulizador, antes de ser introduzido ao equipamento de agitação.

A mistura resultante foi encaminhada para o reator através de um sistema de transporte pneumático em fase densa. A medida que a mistura de amido e cloro propilenoglicol atravessava o reator, solução de hidróxido de sódio foi adicionado.

As amostras foram retiradas e encaminhadas ao laboratório para análise.

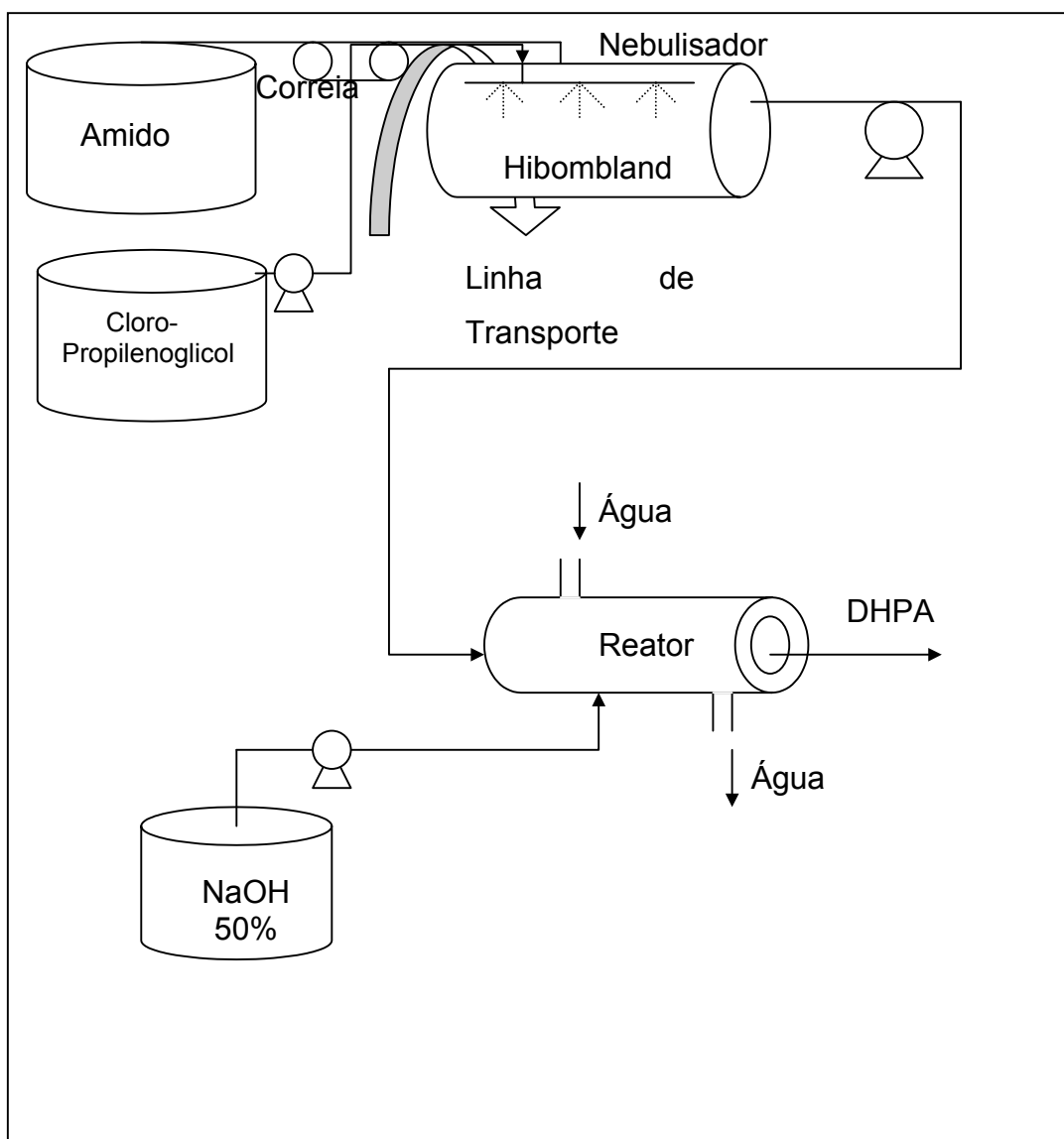


Figura 1 – Diagrama esquemático do processo de obtenção de DHPA a partir do CPG (SKORONSKIS, 2003) (Propriedade da INQUIL).

O HPA empregado foi a marca comercial LORDRILL obtido a partir do amido de mandioca, da Cia. LORENZ, o amido de milho e de mandioca nativos foram de marca comercial obtidos do supermercado.

As mesmas amostras foram empregadas para a determinação da umidade, cinzas, amilose, viscosidade, poder de inchamento, índice de solubilização, retrogradação e claridade de pasta, infravermelho.

2.2 Métodos

2.2.1 Determinação do teor de amilose (WILLIAMS et al., 1970)

Amostras de 20 mg de amido foram dispersas em 10 mL de hidróxido de sódio 1 N. A solução foi diluída 10 vezes com posterior adição de ácido clorídrico 0,2 N e iodeto de potássio (KI). A leitura foi feita contra o branco em espectrofotômetro a 680 nm. O teor de amilose foi obtido com o uso de curva padrão, construída de acordo com o mesmo procedimento da amostra, sendo utilizada amilose e amilopectina, de milho e mandioca, eliminando o erro da amilopectina pela construção da curva contendo concentrações conhecidas desta.

2.2.2 Cinzas

Segundo método AOAC 923.03, (AOAC, 1998). Foram pesados 3g de amido e colocados em cadinhos previamente tarados e secos. A amostra foi carbonizada em bico de Bunsen. Seguidamente, a amostra foi colocada em forno mufla a 550°C e incinerada durante 4h, resfriada em dessecador e pesada.

2.2.3 Umidade

Segundo o método AOAC 921.10, (AOAC, 1998). Foram pesados 5g de amido em triplicata e colocados em cápsulas previamente taradas e secas. As amostras contendo amido foram levadas a estufa a 105°C por três horas ou mais até que atinja peso constante.

2.2.4 Viscosidade

Os amilogramas foram elaborados no Instituto de Tecnologia de Alimentos, em Campinas, SP, em Viscoamilógrafo marca Brabender, modelo Viscograph 801301, número de série 176512, registro Cereal Chocotec CH015.

Amostras de LORDRILL – Hidroxipropilamido comercial, amido de mandioca, amido de milho e Dihidroxipropilamido obtido a partir do amido de mandioca foram empregados na elaboração dos amilogramas, usando concentração de 6,2 % de matéria-seca. A suspensão foi colocada no copo do aparelho Viscoamilógrafo Brabender (capacidade de 450 mL) e o teste foi iniciado a 35 °C, com a temperatura subindo 1,5 °C/min até atingir 95 °C, quando então permaneceu por 20 minutos em constante agitação. A seguir, iniciou-se o resfriamento, com a

temperatura diminuindo 1,5 °C/min até atingir 50 °C, quando o teste foi interrompido. O aparelho foi operado a 75 rpm, sendo utilizado cabeçote de 350 gf.cm de sensibilidade.

2.2.5 Poder de Inchamento

O Poder de Inchamento dos amidos estudados foi determinado seguindo o procedimento de Leach et al. (1959). Onde suspensões aquosas de amido (3 % base seca) foram submetidas à gelatinização, nas temperaturas 90 °C por 30 minutos com agitação ocasional. Posterior centrifugação (3000 rpm) separou o amido intumescido do solubilizado, cujos teores serão calculados gravimetricamente pela Equação 1.

$$(Equação 1) \quad PI = \frac{\text{Peso do gel (g)}}{\text{Peso da amostra corrigido (g)}} \times 100$$

Onde: PI = Poder de inchamento

2.2.6 Índice de solubilização

Índice de solubilização foi baseado nos dados extraídos do poder de inchamento e calculado conforme equação (2)

$$(Equação 2) \%IS = \frac{\text{peso do resíduo (g)} \times \text{peso da água (g)}}{\text{Peso da amostra (g)} \times 25(*)} \times 100$$

Onde: IS = Índice de solubilização

(*) = volume da alíquota retirada do sobrenadante em mililitros.

2.2.7 Claridade de pasta

A Claridade de pasta foi determinada pelo Método de Craig, Maningat, Seib and Hosney (1989), onde em tubo de ensaio pesou-se 50 mg e suspendeu-se em 5mL de água em proveta de 10 mL. Aquecimento em banho maria por 30

minutos a temperatura de 100 °C agitação a cada 5 minutos. Deixou-se esfriar a temperatura ambiente. Mediu-se absorvância a 650 nm.

2.2.8 Estabilidade ao congelamento e descongelamento

A estabilidade ao congelamento e descongelamento foi determinada pelo método de White, Abbas & Johnson, 1989. Foi preparado um determinado volume de suspensão a 5 % de amido, aquecido a 95 °C com agitação por 30 minutos. Em tubo de centrifuga, adiciona-se 10 mL (anota-se o peso da amostra); e ou volume da capacidade do tubo com a solução a 5 % e congela-se por 24 horas a -18 °C . Descongela-se por 1,5 horas a 30 ± 2 °C em banho maria. Centrifuga-se a 6000 rpm por 30 minutos. Aspira-se com pipeta o líquido sobrenadante e pesa. Retorna-se o tubo ao congelador sucessivamente até a formação dos seis ciclos ou quanto necessários. Calculou-se conforme Equação 3.

(Equação 3) %Sinerese = $\left[\frac{\text{água sobrenadante (g)}}{\text{peso total da amostra (g)}} \right] \times 100$

2.2.9 Grau de substituição

O grau de substituição molar do HPA e DHPA foi determinado pelo método de Jones e Riddick (1957), citados por Pal et al. (2000). Pesos conhecidos de HPA e DHPA (0,05 a 0,1 g) foram transferidos pesados para balão volumétrico de 100 mL, 25 mL de ácido sulfúrico 2 M foi adicionado e levado a ebulição em banho Maria até a dissolução das amostras, resfriado a temperatura ambiente e aferido para 100 mL. Volumes de 0,5 mL foram transferidos para tubos Folin Wu de 25 mL. 4 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados gota a gota, estando os tubos imersos em água fria e sob agitação. Os tubos foram colocados em banho maria em ebulição por 34 minutos, transferidos para um banho de gelo e 0,3 mL de reagente ninidrina (solução a 3 % de 1,2,3-decetohidrindeno, em solução aquosa de bissulfito de sódio a 5 %) foi adicionado a solução fria e agitado vigorosamente. A solução foi mantida em repouso por 100 minutos a 25 °C. Os tubos foram retirados do banho Maria a 25 °C e o volume foi aferido a 12,5 mL com ácido sulfúrico concentrado. A absorvância foi lida para cada amostra empregando um amido não modificado como referência. A curva padrão foi

preparada com alíquotas de 0,5 mL de soluções padrões contendo: 50, 60, 70, 80 e 100 µg/ml de propileno glicol, sendo os demais procedimentos conforme as amostras. A partir da curva padrão é calculada a concentração do propileno glicol no amido. Esta concentração é convertida a grupos hidroxipropil equivalentes de cada substituição molar a partir da Equação 4 (RUTEMBERG e SOLAREK, 1984, referidos por PAL et al., 2000).

$$\text{(Equação 4) } MS = 162 W / 100 M - (M - 1) W$$

Onde: W = grupo hidroxipropil equivalente em 100 mg de amido seco; M = peso molecular do $C_3H_6O = 58$.

As determinações foram feitas em triplicata e as médias entre os tratamentos, analisadas por análise de variância e teste Tukey, usando o aplicativo Statistical 6.0.

2.2.10 Espectrometria de Infravermelho

Foi preparado o microdisco com a técnica do disco prensado com a maceração de KBr juntamente com uma quantidade de amostra do amido. Posteriormente colocado o disco no suporte e analisado em Espectrofotômetro de infravermelho marca BOMEM modelo MB-100 serie SZM 433 M1.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 ilustra as propriedades viscoamilográficas dos amidos nativos de milho e de mandioca e dos modificados HPA e DHPA.

A viscosidade inicial da amostra HPA – LORDRILL, ocorre a 35°C e perde viscosidade durante o aquecimento. A amostra apresenta um aumento no valor da viscosidade no resfriamento.

A amostra DHPA apresenta aumento de viscosidade a partir da temperatura de pasta, e continua durante todo o teste.

Tabela 1 Propriedades viscoamilográficas do DHPA, HPA e amidos de milho e mandioca

Amostra	Temperatura inicial de pasta (°C)	Viscosidade máxima no aquecimento (U.A.)	Temperatura viscosidade máxima (°C)	Viscosidade 95°C		Viscosidade no resfriamento a 50°C (U.A.)
				Inicial	Final	
HPA Lordrill	----	370	35	260	300	520
Amido de mandioca	61,5	720	69	380	280	360
Amido de milho	83,0	340	92	340	320	660
DHPA	65,0	690	95	690	940	1490

U.A. Unidades amilográficas

Em amidos granulares, o aumento da viscosidade no resfriamento é associado ao teor de amilose, no entanto, para os amidos modificados em estudo, o teor de amilose esteve significativamente inferior ao encontrado nos amidos nativos de milho e de mandioca (Tabela 2).

Foi verificada uma grande variabilidade entre os quatro amidos estudados, o que define as aplicações distintas para os mesmos.

O amido de mandioca, o amido de milho e o HPA possuem pouca resistência a agitação durante o aquecimento, comparativamente ao DHPA, cuja viscosidade é crescente desde o aquecimento até o resfriamento.

A temperatura de viscosidade máxima do DHPA é uma indicativa do tipo de processamento, enquanto o HPA Lordrill foi obtido por secagem em secador de tambor, o DHPA, sofreu secagem em turbo secador, não gelatinizando a baixas temperaturas.

Outra característica importante encontrada no DHPA está na elevada viscosidade no resfriamento, superior a todos os amidos estudados, podendo ser um indicativo do amido dihidroxipropilado para aplicações como expessante em massas. A hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) possui esta mesma aplicação (KOBYLAŃSKI et al., 2004).

Em amidos granulares, o aumento da viscosidade no resfriamento é associado ao teor de amilose, no entanto, para os amidos modificados em estudo, o teor de amilose esteve significativamente inferior ao encontrado nos amidos nativos de milho e de mandioca (Tabela 2).

O grau de substituição molar médio para os amidos modificados em análise foram de 0,2681 e 0,2661 para o HPA e DHPA, respectivamente.

De acordo com estudos do grau de substituição empregando amidos de milho e de amaranto, os tipos de amido interferem no rendimento, bem como as condições de reação (PAL et al., 2002). Considerando a diferença na compactação dos grânulos entre milho e mandioca, os graus de substituição encontrados para o milho e amaranto diferem dos de mandioca tanto para o HPA quanto para o DHPA obtido, mesmo considerando diferentes processos diferentes obtenção e reação.

A radiação infravermelho (IR) corresponde a parte do espectro situado entre as regiões do visível e das microondas. A região de maior utilidade para química orgânica está situado entre 4000 e 400 cm^{-1} . As vezes, torna-se claro que uma molécula muito simples pode dar espectro muito complexo. Esta complexidade pode levar a certos equívocos. Desta forma, aproveita-se desta complexidade para comparar espectros de uma substância desconhecida ao de um composto padrão. É muito provável que duas substâncias que não sejam enantiômeros, dêem exatamente o mesmo espectro no infravermelho. Os espectros de Infravermelho sobrepostos mostram deformações muito similares identificando bandas de absorção grupos funcionais idênticos assumindo caráter qualitativo de amidos hidroxi-propilados. Analisando a (Figura 2) podemos verificar um desdobramento de banda na região 2970-2926 cm^{-1} . Estas bandas

resultam de deformação axial assimétrica e simétrica das ligações C-H do grupamento metila (CH₃) e/ou metileno (CH₂), característico de polissacarídeo propilado.

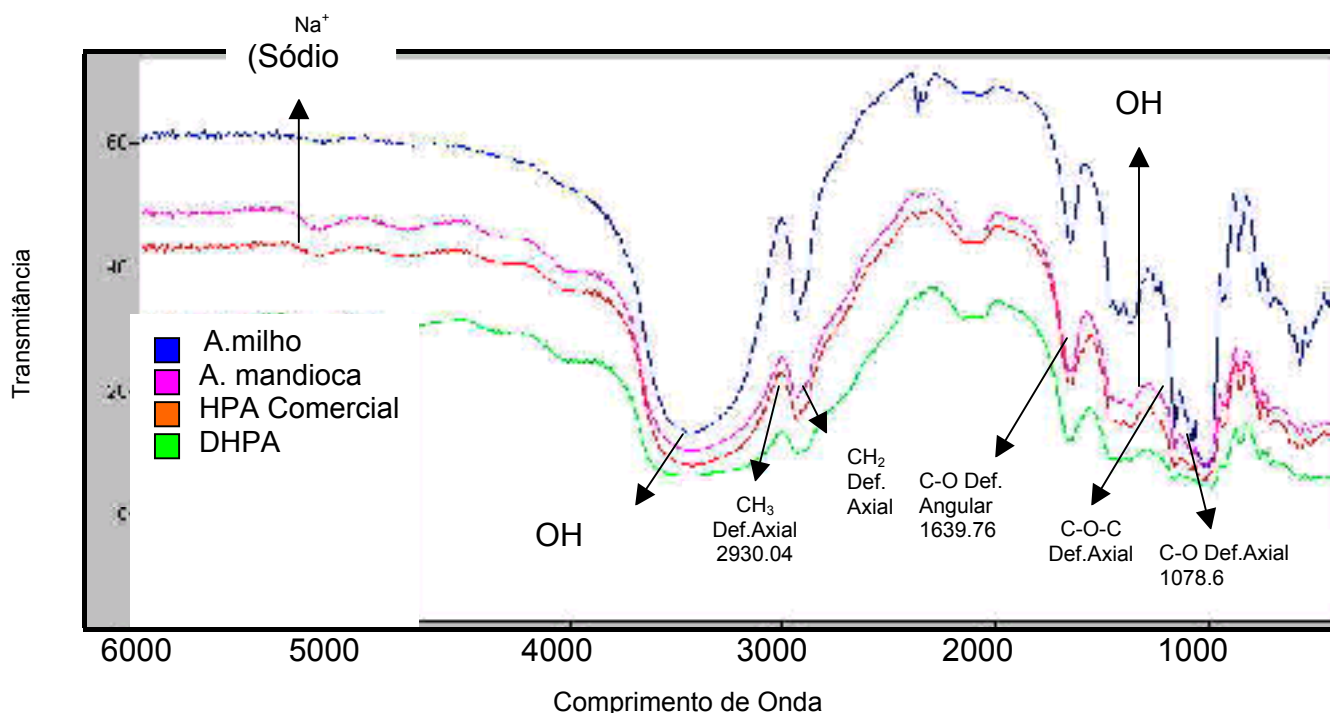


Figura 2 - Cromatograma de Infravermelho amidos nativos de milho e de mandioca e de amidos modificados: hidroxipropilamido e dihidroxipropilamido

Tabela 2: Valores de amilose, claridade de pasta, poder de inchamento, índice de solubilização, cinzas e umidade para os amidos nativos de milho e mandioca, DHPA e HPA (Lordrill)

Amostras	Amilose *(%)	Claridade de pasta (Absorbância)	Poder de inchamento (g de água/g de amido)	Índice de solubilização (g/100 g)	Cinzas* (g/100g)	Umidade (g/100g)
Lordrill HPA	4,27 ^a	1,58 ^a	18,01 ^a	25,64 ^a	4,78 ^a	4,40 ^a
Amido de mandioca	15,65 ^b	1,02 ^b	10,16 ^b	2,23 ^b	0,14 ^b	13,21 ^b
Amido de milho	22,34 ^c	2,06 ^c	13,41 ^c	2,89 ^c	0,29 ^b	12,68 ^c
DHPA	2,49 ^d	1,11 ^b	19,11 ^d	1,48 ^d	0,38 ^b	10,68 ^d

Valores seguidos da mesma letra entre linhas, não diferem estatisticamente entre si (p<0,05).

*base peso seco

Os valores para a viscosidade no resfriamento das amostras estudadas estão inversamente proporcionais aos valores de amilose encontrados na Tabela 1. Portanto, a relação de amilose com retrogradação não se aplica para os amidos modificados em estudo, pois o amido com a menor concentração de amilose desenvolve o maior pico de viscosidade no resfriamento.

O amido de milho apresentou o gel mais opaco e o maior teor de amilose entre os amidos estudados, enquanto o amido de mandioca e o DHPA obtido deste amido não diferem estatisticamente quanto à claridade de pasta, mas diferem quanto ao poder de inchamento. O HPA (Lordrill) e o DHPA apresentaram o maior poder de inchamento entre os amidos estudados, demonstrando que a eterificação contribuiu para a maior absorção de água pelo amido. O HPA apresentou o maior índice de solubilização, apesar do baixo teor de amilose, indicando que o material solubilizado não foi amilose, mas outros compostos solúveis em água empregados na elaboração do mesmo, o que pode estar contribuindo para o elevado teor de cinza encontrado. Por outro lado, o DHPA apresentou o menor índice de solubilização, indicando uma diferença importante entre os demais amidos.

4 CONCLUSÃO

- DHPA possui propriedades viscoamilográficas distintas, comparativamente ao HPA e amidos nativos de milho e de mandioca.
- Claridade de pasta do DHPA é semelhante a do amido nativo de mandioca.
- Grau de substituição do DHPA foi similar ao HPA apesar dos processos de obtenção e a molécula substituinte serem diferentes.
- Bom desempenho viscoamilográfico do DHPA não está diretamente relacionado com o teor de amilose, mas está de acordo com o elevado poder de inchamento comparativamente aos amidos nativos e ao HPA.
- Os espectros de Infravermelho sobrepostos mostram deformações muito similares com desdobramento de banda na região $2970\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$, sendo característico de deformação axial assimétrica e simétrica das ligações C-H do grupamento metila (CH_3) e/ou ou metileno (CH_2), concluindo que o composto DHPA, é derivado de propil amido poli-hidroxilado.
- DHPA obtido a partir do amido de mandioca pode ser testado como espessante para alimentos, após estudos sobre a segurança no grau de substituição.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. Official Methods of Analysis. Association of Official Agricultural Chemists. 12th Ed. The Association Washington, D.C., 1998.

CRAIG, S. A . S ., MANINGAT, C. C., SEIB, P. A ., & HOSENEY, R. C. Starch Paste Clarity. **Cereal Chemistry**, 66, 173-182, 1989.

KIM, H. R. HERMANSSON, A . M ., & ERIKSSON, C . E. Structural Characteristics of Hydroxypropyl potato starch granules depending on their molar substitution. **Starch**, 44, 111-116. 1992

KOBYLAŃSKI, J.R.; PÉREZ, O .E.; PILOSOFF, A .M.R. Thermal transitions of gluten-free doughs as affected by water, egg white and hydroxypropylmethylcellulose, **Thermochimica Acta** ,411 (2004) 81-89

LEEGWATER, D. C., & LUTEN, J. B. A study on the in vitro digestibility of hydroxypropyl starches by pancreatin. **Starch/Stärke**, 232 (12), 430-432. 1971

LEACH, H. W.; McCowen, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of starch granule. 1. Swelling solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, 36 (6): 534-544. 1959

PAL, J. ; REKHA. S. S.; PUSHPA. R. K. Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. **Carbohydrate Polymers**. V.48, p. 49-53, 2002.

ROBERTS, H. J.. In: WHISTLER, R.L. & PASCHALL, E.F. **Starch: Chemistry and Technology**. Vol. I, Cap. XIX, pág. 461 - 464. Academic Press, N.Y., 1965.

SKORONSKI, EVERTON. Estudo de novas rotas sintéticas para obtenção de amidos hidroxipropilados. Defesa de conclusão de curso Engenharia Química. UNISUL. Tubarão. 2003

WHITE, P. J., ABBAS, I. R. & JOHNSON, L. A . Freeze-thaw stability and refrigerated storage retrogradation of starches. **Starke**, 4 (5) , 176-180. 1989

WILLIAMS. P. C.; KUZINA, F. D.; HLYNKA, I. A. Rapid colorimetric procedure for estimating the amylose content of starch on fluors. **Cereal Chemistry**. V. 47 n. 4, 411-421, 1970.

CAPÍTULO 3

PROPRIEDADE DE RETROGRADAÇÃO EM HIDROXIPROPILAMIDO (HPA), DIHIDROXIPROPILAMIDO (DHPA) E AMIDOS NATIVOS DE MILHO E DE MANDIOCA

Parte deste trabalho foi publicado no V SLACA - Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, realizado de 3 a 6 de novembro de 2003. Campinas –São Paulo -Brasil

Trabalho completo a ser submetido à Revista “Starch”

SCHMITZ, Cláudio Salvalaggio; SIMAS, Karina Nunes; SANTOS, Karina; VIEIRA, Manoela Alano; AMBONI, Renata Dias de Mello Castanho; JOÃO, Jair. Joares.; AMANTE, Edna Regina. **Propriedade de retrogradação em hidroxipropilamido (HPA), dihidroxipropilamido (DHPA) e amidos nativos de milho e de mandioca.** . 2004 (Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis)

RESUMO

O amido gelatinizado possui características de tendência a retrogradação e resistência a estocagem no congelamento, segundo a natureza dos grânulos, teor de amilose e amilopectina, o que orienta tanto a formação de ligações de hidrogênio quanto a capacidade de retenção de água dos géis. Amidos modificados são produzidos com a finalidade de melhorar as propriedades funcionais ampliando as aplicações dos mesmos. O hidroxipropilamido (HPA) é um amido eterificado que apresenta propriedades de retenção de água e estabilidade sob refrigeração e congelamento, maiores do que os amidos granulares. A dihidroxipropilação se oferece como uma possibilidade para a produção de géis ainda mais resistentes. O presente trabalho avaliou o comportamento dos géis de amidos nativos de milho e de mandioca, comparativamente ao HPA (Lordrill) e ao DHPA (dihidroxipropilamido), quanto a retrogradação e estabilidade aos ciclos de congelamento e descongelamento. Os amidos foram fotografados em microscópio eletrônico de varredura. O amido de milho apresentou a menor resistência a retrogradação. O amido de mandioca, o HPA e o DHPA, apresentaram boa resistência a retrogradação, sendo o DHPA superior aos demais. A resistência aos ciclos de congelamento foi menor para o amido de milho no primeiro ciclo. A partir do segundo ciclo, o HPA (Lordrill) passa a ser o menos resistente, sendo superado por todos os outros amidos, quanto a resistência aos ciclos de congelamento e descongelamento. As microestruturas revelaram que o HPA estudado apresentou grânulos danificados, enquanto o DHPA não apresenta danos, devido à diferenças no processamento de ambos, secagem por drum dryer e por turbo secados, respectivamente.

Palavras chaves: amido, hidroxipropilamido, dihidroxipropilamido.

SCHMITZ, Cláudio Salvalaggio; SIMAS, Karina Nunes; SANTOS, Karina; VIEIRA, Manoela Alano; AMBONI, Renata Dias de Mello Castanho; AMANTE, Edna Regina. **Retrogradation propertie in hydroxypropylstarch (HPS), dyhydroxypropylstarch and cassava and corn native starches**. 2004 (Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis)

ABSTRACT

Gelatinised starch presents retrogradation tendency characteristics and freezing storage resistance according to the nature of the granules, amylose and amylopectin content, which conducts hydrogen bonds formation as well as gels water retention capacity modified starches are produced in order to improve functional properties increasing its applications. Hydroxypropylstarch (HPS) is an etherified starch that presents higher water retention and freeze/thawing stability properties, than native starches. Dyhydroxypropylation is a possibility of producing more resistant gels. This work analyzed the performance of cassava and corn native starches comparing to HPS and DHPS gels according to retrogradation and freeze-thawing stability storage cycles. The starches were photographed in scanning electronic microscope. Corn starch presented the lowest resistance to retrogradation. Cassava starch, HPS and DHPS presented good resistance to retrogradation, being DHPS more resistant. The freeze-thawing stability was lower in corn starch in the first cycle. From the second cycle, on HPA (Lordrill) became less resistant, being suppered by other starches in freeze-thawing stability. Microestructure revels danified HPS granules, while DHPS granules were not danified, due to. Differences in dryng process. while HPS was dried by drum dryer, DHPS was dried by flash dryer.

Key words: starch, hydroxypropylstarch, dyhydroxypropylstarch.

1 INTRODUÇÃO

A demanda por produtos refrigerados e congelados, cria a necessidade do emprego de ingredientes que assegurem a textura do produto na estocagem, com retenção de água adequada às diferentes aplicações.

A propriedade de retrogradação, formação de ligações de hidrogênio entre as amiloses, entre estas e terminais lineares da amilopectina, no gel durante a estocagem, limita o emprego de certos amidos como espessantes em produtos armazenados sob refrigeração. Amidos modificados de diferentes tipos têm sido empregados com sucesso pela indústria de alimentos.

O hidroxipropilamido (HPA) é um amido eterificado com o objetivo de reter maior quantidade de água no gel, comparativamente aos amidos nativos. Diferentes amidos podem ser empregados como material de partida para a eterificação e a hidroxipropilação é comprovadamente eficiente para a formação de géis estáveis.

Novos amidos eterificados como dihidroxipropilamido podem apresentar propriedades funcionais de interesse para uso em alimentos. No entanto, estes necessitam ser estudados visando assegurar o seu emprego.

O Brasil contribui substancialmente para o mercado internacional de amidos nativos, porém possui pouca representatividade como processador de amidos modificados. Considerando a importância do amido de mandioca para o País, o presente trabalho propõe uma comparação do comportamento quanto à retrogradação em amidos nativos de milho e de mandioca com o hidroxipropilamido comercial e o dihidroxipropilamido obtido em escala piloto a partir do amido de mandioca.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Os amidos nativos de milho e de mandioca e o HPA foram fornecidos por tradicionais processadores de amido no Brasil e no exterior, respectivamente. O DHPS foi obtido pelo procedimento de propriedade da Empresa INQUIL, conforme desenvolvido por Schmitz et al. (2004).

2.2 Métodos

2.2.1 Retrogradação

A retrogradação foi avaliada de acordo com o método de Albrecht (1960) modificado, foram preparadas suspensões de amido a 0,2 %, gelatinizadas em banho Maria em ebulição, resfriadas e acondicionadas sob refrigeração a 4 °C, em tubos de ensaios com tampas rosqueáveis. Os géis foram preparados em triplicata, e distribuídos aleatoriamente no refrigerador. Diariamente, durante 12 dias, as amostras eram colocadas a temperatura ambiente e avaliadas quanto à absorbância a 624 nm. Ao final da avaliação, as amostras foram fotografadas para melhor visualização do efeito da retrogradação sobre os amidos.

2.2.2 Estabilidade ao congelamento e descongelamento

A estabilidade ao congelamento e descongelamento foi determinada pelo método descrito por White et al. (1989). Suspensões dos amidos (HPA, amido de mandioca, amido de milho e DHPA) a 5 %, preparadas em tubos de centrifuga tarados, foram aquecidas a 95 °C com agitação por 30 minutos. Os géis foram resfriados, e submetidos ao congelamento a -18 °C por 24 horas. Ao final do ciclo, as amostras foram descongeladas por 1,5 horas a 30 ± 2 °C em banho-maria. Os géis foram centrifugados a 6.000 rpm por 30 minutos. O sobrenadante foi removido e pesado diariamente, até completar seis ciclos. A perda de água foi calculada de acordo com a Equação 1.

%Sinerese = $[\text{água sobrenadante (g)}/\text{peso total da amostra g}]\times 100$ (Equação 1).

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras dos amidos nativos de mandioca e de milho e, as de HPA e DHPA foram avaliadas quanto a microestrutura através da microscopia eletrônica de varredura. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca *Phillips*, modelo XL 30 com filamento de tungstênio com fonte de elétrons e detector de elétrons secundários. As amostras foram colocadas em um porta amostras de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro, utilizando um metalizador modelo D2 *Diode Sputtering System*, fabricado pela ISI (*International Scientific Instruments*).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma propriedade importante para os géis de amido, com o crescimento da aplicação dos mesmos como ingredientes substituintes de gorduras ou de proteínas em dietas com restrição das mesmas é a resistência dos géis ao congelamento. A estocagem sob congelamento de alimentos pré-elaborados, tais como massas recheadas, requer ingredientes especiais, para que os recheios após o descongelamento pareçam recém obtidos. Os amidos eterificados têm recebido atenção para a aplicação como ingredientes em alimentos congelados.

A resistência do amido a retrogradação apresenta importância para a área de alimentos para o emprego do mesmo como ingrediente no preparo de molhos ou como espessante em diversas formulações para o mercado, onde a transparência não pode ser comprometida durante a estocagem do produto.

Dentre os amidos estudados, quanto a tendência a retrogradação, o comportamento do amido de mandioca foi semelhante aos amidos modificados HPA e DHPA, com a ocorrência de granulações no gel, para os modificados e manutenção da estabilidade do gel para o amido de mandioca. O amido de milho apresenta maior opacidade, característica para este tipo de gel. No entanto, durante a estocagem sob refrigeração, foi mais pronunciada a retrogradação para o amido de milho conforme pode ser observado nas Figuras 1 e 2.

Os amidos modificados HPA, DHPA, amido nativo de milho e de mandioca, foram avaliados quanto a resistência aos ciclos de congelamento e descongelamento (Figura 3).

O comportamento no primeiro ciclo de congelamento e descongelamento caracteriza as diferenças existentes entre os amidos (Figura 3). O amido de milho apresenta por natureza, maior tendência a perda de água, seguido pelo eterificado HPA, amido de mandioca e DHPA.

Apesar do estado nativo do amido de mandioca, o mesmo apresenta mais resistência a perdas de água no primeiro ciclo (2 a 3 semanas) comparativamente ao amido modificado HPA, o qual dentre os amidos estudados apresenta a maior tendência a perda de água nos cinco ciclos (32 a 42 semanas) seguintes avaliados.

Enquanto a retrogradação, por definição, corresponde a reorganização das ligações de hidrogênio inter ou intra amiloses e amilopectinas, a resistência do gel aos ciclos de congelamento e descongelamento está associada a retenção das moléculas de água na estrutura do gel. Amidos de milho e de mandioca apresentaram maior teor de amilose do que os amidos eterificados HPA e DHPA (SCHMITZ et al., 2004), portanto, a concentração da amilose não se mostrou diretamente relacionada com a resistência dos géis ao congelamento e descongelamento.

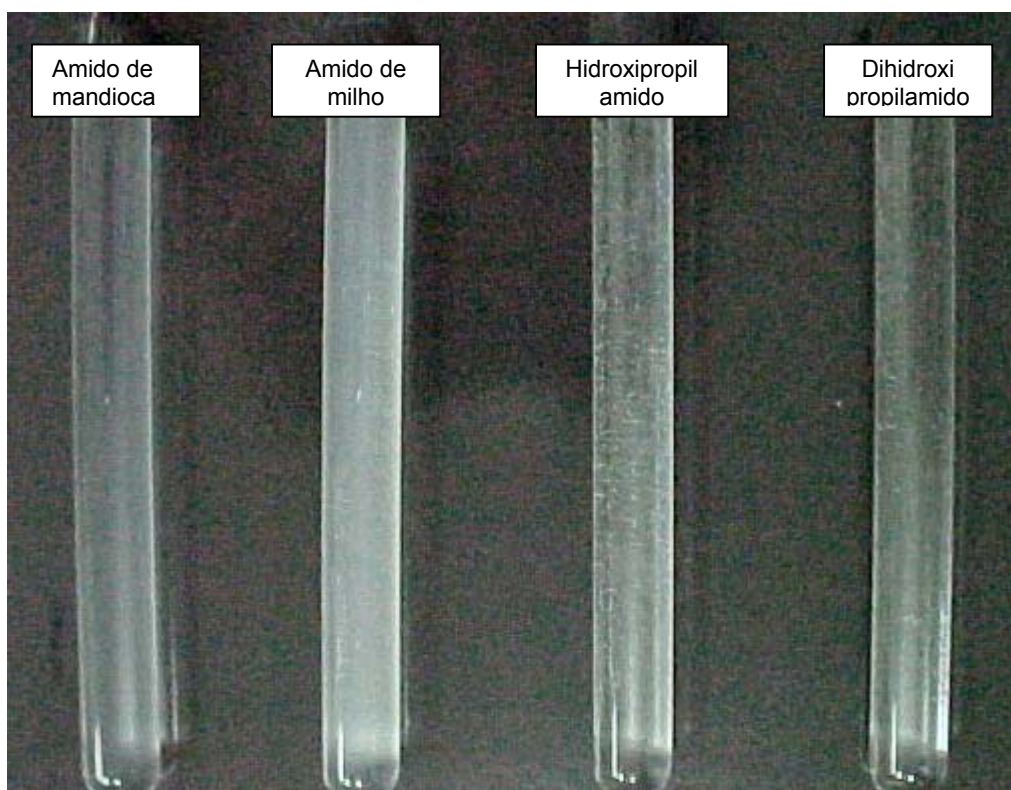


Figura 1 Géis de amidos nativos de milho e de mandioca e de amidos modificados: hidroxipropilamido e dihidroxipropilamido (0,1 %).

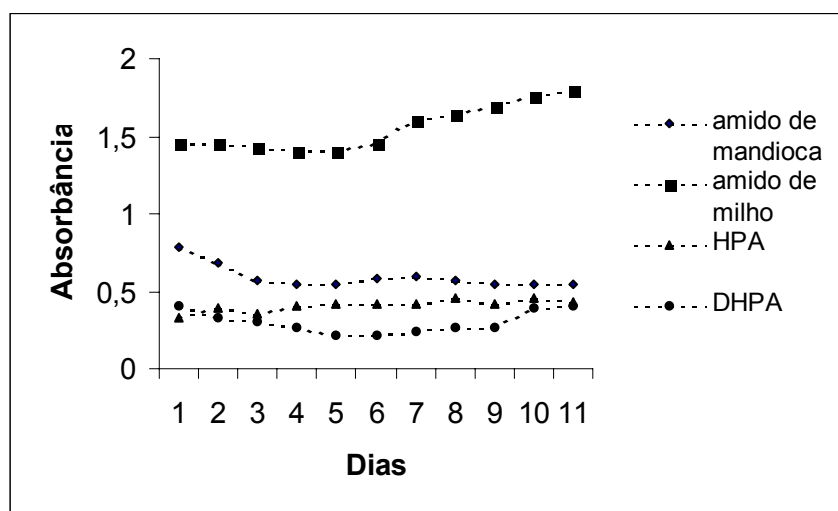


Figura 2 Retrogradação dos amidos nativos milho e mandioca comparativamente aos amidos modificados HPA e DHPA.

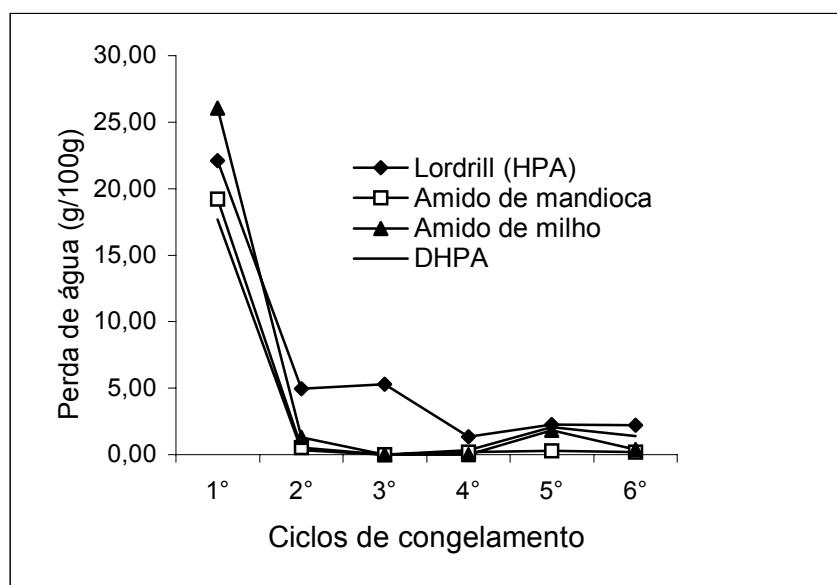


Figura 3 Perda de água nos ciclos de congelamento e descongelamento para o HPA (hidroxipropilamido – Lordrill), amido de mandioca, amido de milho e DHPA (dihidroxipropilamido).

Uma avaliação da microestrutura dos grânulos de amido por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 4, 5 e 6), revelou que o HPA (Lordrill), apresenta grânulos danificados, em sua totalidade, enquanto o DHPA e amidos nativos de milho e de mandioca apresentam grânulos estruturalmente inalterados. Uma das

justificativas para esta diferença está na forma de secagem, o HPA foi seco em *drum dryer*, enquanto os demais em turbo secador. O primeiro é um amido modificado pré-gelatinizado, o que justifica a microestrutura apresentada.

A imagem ilustrada na Figura 4 (B) representa o mesmo amido mostrado na Figura 5 (A), o DHPA obtido a partir do amido de mandioca, no entanto o produto da Figura 4 (B) foi pré-gelatinizado por extrusão, enquanto o da Figura 5 (A) foi seco em turbo secador, não tendo sido pré-gelatinizado.

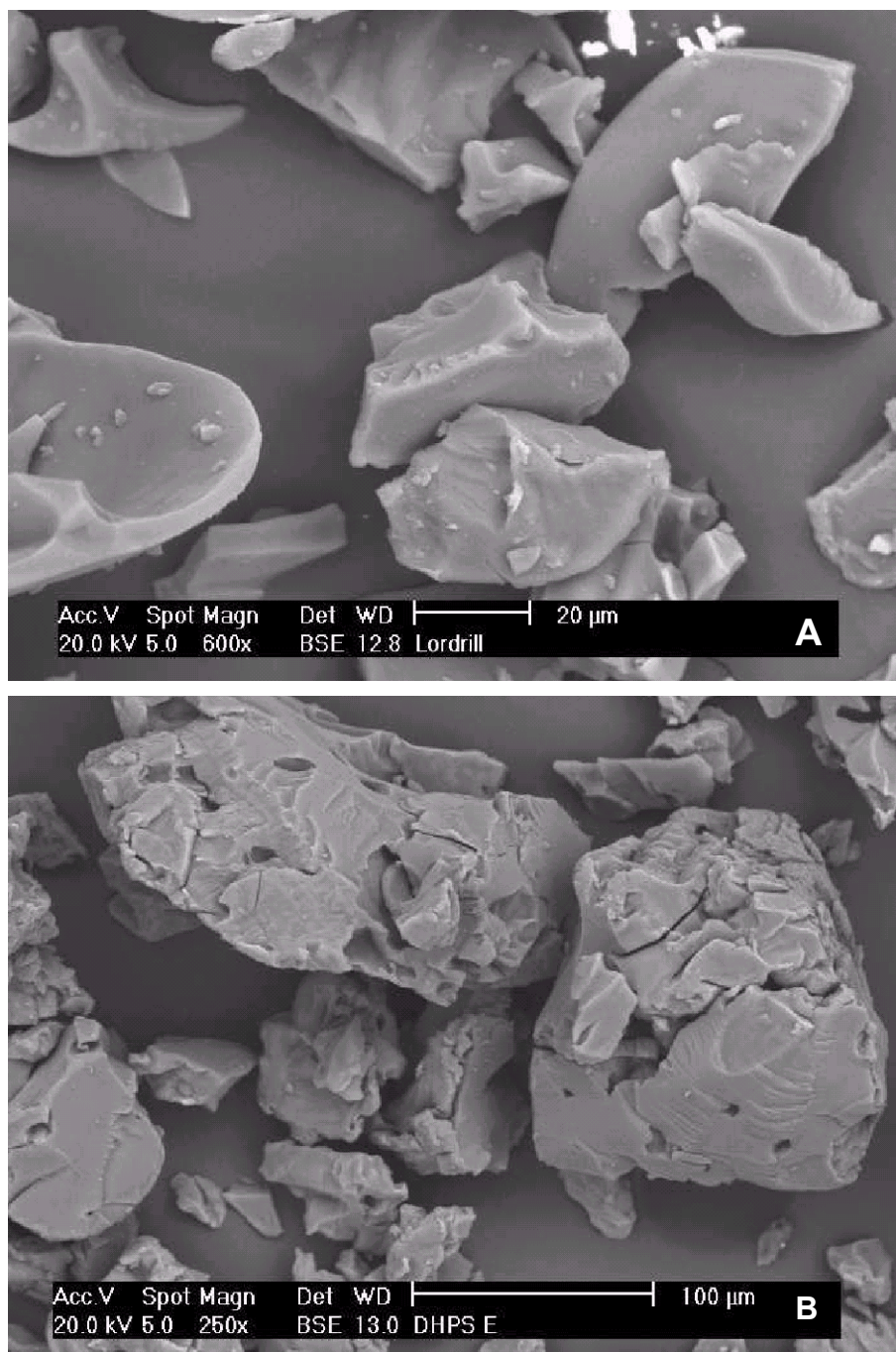


Figura 4 Micrografia eletrônica de varredura do Hidroxipropilamido (HPA) comercial (A) e do Dihidroxipropilamido obtido a partir do amido de mandioca, extrusado (B), 600 X.

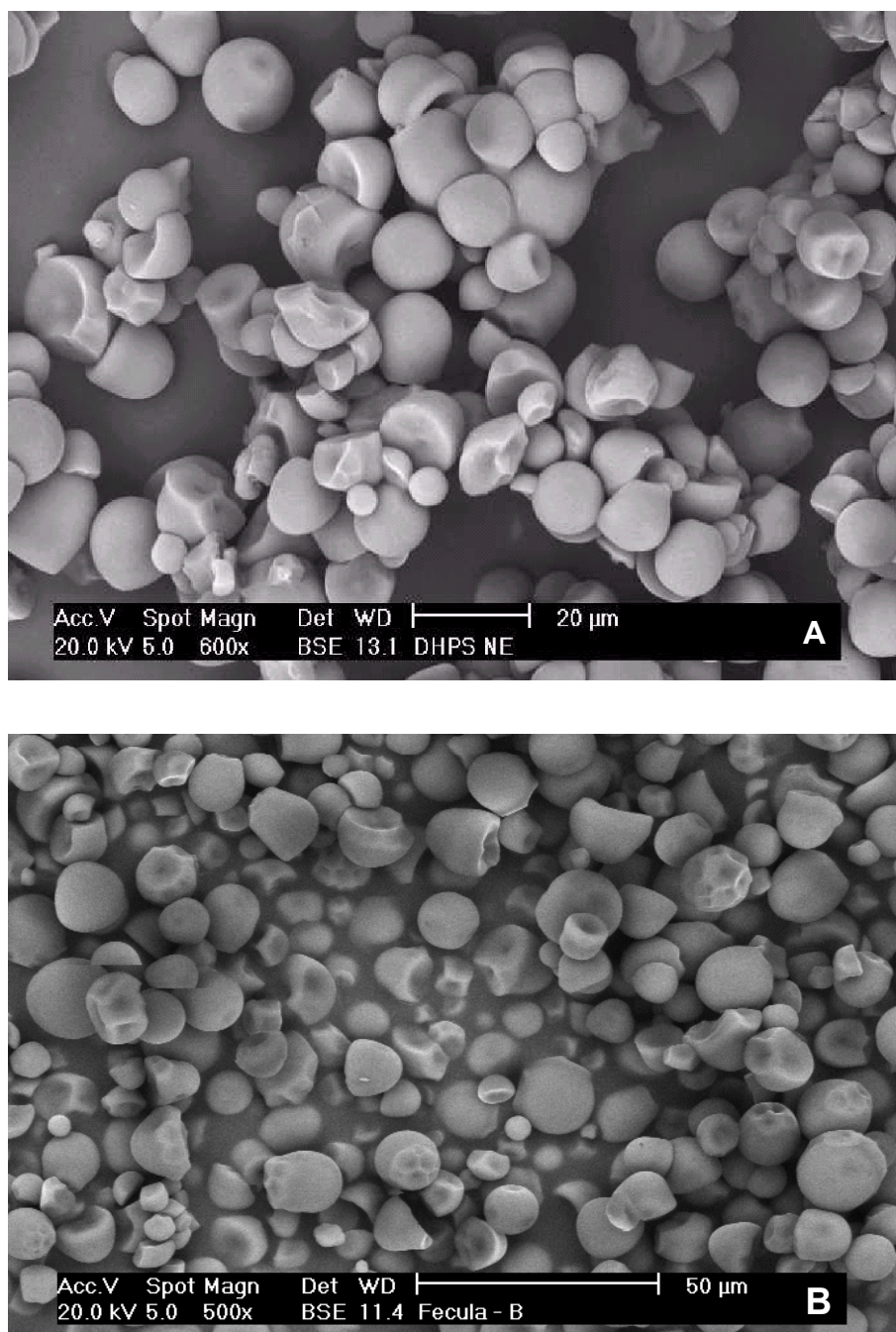


Figura 5 Micrografia eletrônica de varredura do Dihidroxiopropilamido de amido de mandioca (A) e do amido de mandioca (B).

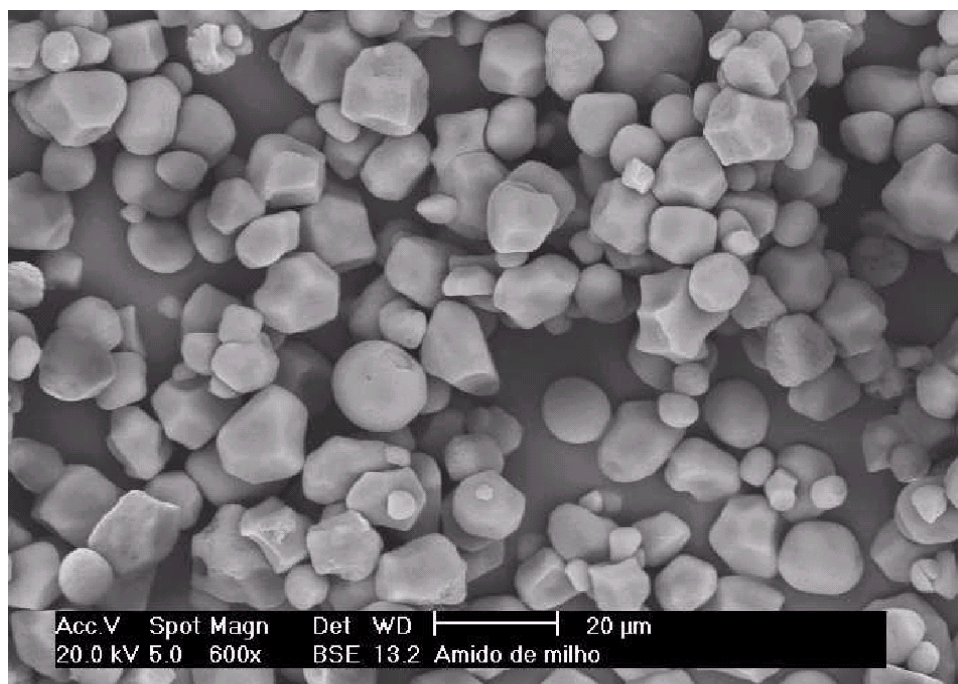


Figura 6 Micrografia eletrônica de varredura do amido de milho nativo (600 X).

O processo de pré-gelatinização pode ter contribuído para aumentar a fragilidade do gel de HPA nos ciclos de congelamento e descongelamento, apesar da hidroxipropilação do amido ser indicada para a aplicação do produto como ingrediente para produtos congelados.

Os resultados apresentados sugerem cuidados subseqüentes ao processo de eterificação com a finalidade de resguardar fisicamente o grânulo de amido.

Os resultados obtidos indicam que adicionalmente aos controles para a obtenção do amido eterificado de interesse, existe a necessidade de conhecer a natureza dos amidos granulares a serem modificados, bem como todos os efeitos dos processos subseqüentes aos quais os grânulos estarão submetidos.

4 CONCLUSÕES

- Amido de mandioca eterificado comercial – Hidroxipropilamido (Lordrill) apresentou retrogradação correspondente ao dihidroxipropilamido e ao amido nativo de mandioca.
- O dihidroxipropilamido apresentou a menor perda de água nos ciclos de congelamento/descongelamento comparativamente aos amidos nativos de milho e de mandioca e ao eterificado HPA.
- A pré-gelatinização do amido eterificado pode comprometer a estabilidade do mesmo nos ciclos de congelamento e descongelamento.
- O amido eterificado deve ser protegido dos danos do processamento sobre a estrutura dos grânulos contribuindo para a maior estabilidade dos mesmos, possibilitando o emprego como estabilizante em alimentos submetidos ao congelamento.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

AMANTE, E.R; Caracterização de amidos de variedades de mandioca(*Manihot esculenta*, Crantz) e de batata doce(*Ipomoea batatas*) Disertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG , 109 p, 1986

ALLEN, J.E.; HOOD, L.F.; PARTHASARATHY, M.V. The ultra-structure of unmodified and chemically modified tapioca starch granules as revealed by the freeze-etching technique. **Journal of Food Technology**, 11(5): 537-541,1976.

ALBRECHT, J.J.;NELSON, AL & STAINBERG, M.P. Characteristics of corn starch and starch derivatives affected by freezing storage and thawing. 1. **Food Technology**, v.14, n. 1, p.57-60 e 61-63,1960.

SCHMITZ, C. S. SIMAS, K. N.; SANTOS, K. AMANTE, E. R. AMBONI, R. D. de M. C., VIEIRA, M. A., JOÃO, J. J. Propriedades viscoamilográficas do DHPA obtido a partir do amido de mandioca. 2004. No prelo.

WHITE, P. J., ABBAS, I. R. & JOHNSON, L. A . Freeze-thaw stability and refrigerated storage retrogradation of starches. **Starke**, 4 (5) , 176-180. 1989

CONCLUSÃO GERAL

DHPA possui propriedades viscoamilográficas distintas, comparativamente ao HPA e amidos nativos de milho e de mandioca.

Clareza de pasta do DHPA é semelhante a do amido nativo de mandioca.

Grau de substituição do DHPA foi similar ao HPA apesar dos processos de obtenção e a molécula substituinte serem diferentes.

Bom desempenho viscoamilográfico do DHPA não está diretamente relacionado com o teor de amilose, mas está de acordo com o elevado poder de inchamento comparativamente aos amidos nativos e ao HPA.

Os espectros de Infravermelho sobrepostos mostram deformações muito similares com desdobramento de banda na região $2970\text{--}2926\text{ cm}^{-1}$, sendo característico de deformação axial assimétrica e simétrica das ligações C-H do grupamento metila (CH_3) e/ou metileno (CH_2), concluindo que o composto DHPA, é derivado de propil amido poli-hidroxilado.

DHPA obtido a partir do amido de mandioca pode ser testado como espessante para alimentos, após estudos sobre a segurança no grau de substituição.

Amido de mandioca eterificado comercial – Hidroxipropilamido (Lordrill) apresentou retrogradação correspondente ao dihidroxipropilamido e ao amido nativo de mandioca.

O dihidroxipropilamido apresentou a menor perda de água nos ciclos de congelamento/descongelamento comparativamente aos amidos nativos de milho e de mandioca e ao eterificado HPA.

A pré-gelatinização do amido eterificado pode comprometer a estabilidade do mesmo nos ciclos de congelamento e descongelamento.

O amido eterificado deve ser protegido dos danos do processamento sobre a estrutura dos grânulos contribuindo para a maior estabilidade dos mesmos, possibilitando o emprego como estabilizante em alimentos submetidos ao congelamento.

PESPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produzir em escala piloto a gelatinização do DHPA em *drum dryeir*.
- Caracterizar o amido modificado e pré-gelatinizado em *drum dryeir*.
- Caracterizar a modificação química por meio de análise de ressonância magnética nuclear comparativamente ao infravermelho.
- Adequar o grau de substituição aos padrões conforme FDA.
- Testar o DHPA em condições de aplicação substituindo o HPA em alimentos.